



Avaliação da possibilidade de integração de processos biológicos aeróbios e anaeróbios numa ETAR química

Cláudia Patrícia Ferreira Paiva

Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente ramo Remediação Ambiental

Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território

2015

Orientador

Maria Teresa Martins Borges, Professora Auxiliar do Departamento de Biologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Eng.º Sérgio Silva, Sócio Gerente da Adventech – Advanced Environmental Technologies, Lda





Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Primeiramente faço um enorme agradecimento ao meu coorientador Eng.^o Sérgio Silva, e ao seu sócio Eng.^o Paulo Nunes, com quem tenho o prazer de trabalhar há 5 anos, pelos conhecimentos científicos e práticos transmitidos, bem como pela amizade, paciência e disponibilidade sempre presentes.

À Professora Doutora Maria Teresa Borges, agradeço pela generosidade na transmissão do conteúdo científico, essencial para execução da dissertação exposta, assim como pela disponibilidade demonstrada ao longo de todo o meu percurso na faculdade de ciências da UP.

Ao meu colega de trabalho Eng.^o Nuno Amaral pelos conhecimentos científicos transmitidos no tratamento químico de efluentes indústrias, com especial incidência sobre a aplicação de processos avançados de oxidação, bem como a amizade e disponibilidade demonstrada.

À empresa detentora da ETAR sob estudo pelo fornecimento de efluente tratado quimicamente, essencial para a concretização deste estudo.

Às minhas colegas de trabalho Ana Gomes, Anabela Nogueira e Diana Pinheiro, pela amizade e boa disposição característica deste grupo de trabalho.

À minha família, especialmente ao meu marido Luís Varzim Silva, por estarem sempre presentes nos momentos mais importantes da minha vida académica e pessoal, bem como pelo apoio, carinho, compressão e companheirismo.

Resumo

Este estudo teve como objetivo avaliar a possibilidade de integração de processos biológicos aeróbios e anaeróbios numa ETAR química baseada no processo de Fenton homogéneo, pertencente a uma empresa de produção de detergentes e produtos de higiene pessoal (PHP). O desafio colocado era obter um efluente tratado que obedecesse aos valores limite de emissão para coletor municipal impostos pela legislação local. Sendo assim, analisou-se a performance de dois reatores descontínuos sequenciais aeróbios (SBR), um bioaumentado (Bio_SBR) e outro a operar sem bioaumentação (SBR), quanto à eficiência de remoção de CQO, azoto total (NT) e fosforo total (PT). Também variações de carga orgânica foram estudadas, mediante operação com tempo de retenção hidráulico (TRH) de 20 e 10 dias. Ensaio em microcosmos anaeróbios foram também realizados, variando-se o teor de CQO no efluente tratado quimicamente (0.029 a 0.091 kg, Ensaio 1), volume de inóculo de lamas ativadas aclimatadas (6 a 25 mL, Ensaio 2) e temperatura (25 a 45°C, Ensaio 3).

Os resultados obtidos mostraram que os reatores aeróbios apresentaram melhor performance com TRH de 20 dias, e que o Bio_SBR apresentou eficiências de remoção mais elevadas (71.4% de CQO, 85.9% de NT e 85.3% de PT) quando comparado com o SBR (64.5% de CQO, 76.4 de NT, e 80.4% de PT). Nos microcosmos anaeróbios o melhor desempenho no tratamento do efluente químico concentrado foi obtido com temperatura de incubação de 35°C e 20% de inóculo de lamas ativadas (50.5% de CQO, 67.1% de CBO₅ e 51.7% de NT).

Dos reatores biológicos estudados, o Bio_SBR apresentou maior potencial para a integração na unidade de tratamento químico industrial, permitindo a conformidade com a legislação ambiental.

Palavras-chave: Água residual da indústria de detergentes e PHP, ETAR química, tratamento biológico aeróbio e anaeróbio, bioaumentação.

Abstract

This study aimed to analyze the possibility of integrating aerobic and anaerobic biological processes in a chemical WWTP based on homogeneous Fenton process, in order to obtain a treated effluent that obeyed the emission limits for discharge in municipal sewer. Therefore, it was analyzed the performance of two aerobic sequential batch reactors, one with bioaugmentation (Bio_SBR) and another without bioaugmentation (SBR), regarding the removal efficiency of COD, total nitrogen (TN), total phosphorus (TP). Also, variations inorganic load were studied by changing the hydraulic retention time (HRT) from 20 to 10 days. Assays with anaerobic microcosms were also done, varying some parameters such as COD levels in the effluent chemically treated (0029 to 0091 kg assay⁻¹), volume of acclimated activated sludge inoculum (6 to 25 mL, assay 2) and temperature (25 to 45°C, assay 3).

The results obtained revealed that the aerobic reactors showed better performance at 20 days HRT, and the Bio_SBR showed higher removal efficiencies (71.4% COD, 85.9% NT and 85.3% PT) when compared with the SBR (64.5% COD, 76.4 NT and 80.4% PT). In the anaerobic microcosms the best performance in the treatment of concentrated chemical effluent was obtained with an incubation temperature of 35 °C and 20% of inoculum of activated sludge (COD 50.5%, 67.1% and 51.7% for BOD₅ NT).

Of the biological reactors studied, the Bio_SBR showed greater potential for integration into the chemical WWTP, enabling compliance with the environmental legislation.

Keywords: Detergent and personal care industry, chemical WWTP, aerobic and anaerobic treatment, bioaugmentation.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice	iv
Lista de Figuras e Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas	xi
Capítulo 1: Introdução.....	1
1.1. Enquadramento do trabalho efetuado	1
1.2. Objetivos	2
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	4
2.1. Produção de Detergentes e Produtos de Higiene Pessoal	4
2.2. Legislação Ambiental Aplicável	6
2.3. Tratamento Químico dos Efluentes da Indústria de Detergentes e PHP.....	8
2.4. Tratamento Biológico do Efluente da Indústria de Detergentes e PHP.....	10
2.4.1. Tratamento Aeróbio	12
2.4.2. Tratamento Anaeróbio	16
2.4.3. Configuração dos Reatores Aeróbios e Anaeróbios	21
2.4.3.1. Reator Descontínuo Sequencial	22
2.5. Integração Processos Químicos e Biológicos no Tratamento do Efluente da Indústria de Detergentes e PHP	27
Capítulo 3: Material e Métodos	31
3.1. Origem e Caracterização da Água Residual utilizada	31
3.2. Montagem e Operação dos Reatores biológicos.....	33

3.3. Plano de Monitorização dos Reatores Biológicos.....	39
3.4. Análise da Qualidade do Efluente Tratado Aeróbica e Anaerobiamente.....	41
3.4.1. Determinação da Carência Química de Oxigénio e Carência Bioquímica de Oxigénio em 5 dias.....	41
3.4.2. Nutrientes: Azoto total e Fósforo total.....	42
3.5. Estudo da Qualidade das Lamas Ativadas Aeróbias e Anaeróbias	42
Capítulo 4: Resultados e Discussão	47
4.1. Reatores Aeróbios	47
4.1.1. Evolução da Qualidade do Efluente Tratado.....	47
4.1.2. Monitorização da Evolução da Qualidade das Lamas Ativadas	53
4.2. Reatores Anaeróbios	62
4.2.1. Evolução da Qualidade do Efluente Tratado.....	62
4.2.2. Monitorização da Evolução da Qualidade das Lamas Ativadas	75
Capítulo 5: Conclusão.....	81
Capítulo 6: Referências Bibliográficas.....	83
Anexos	92

Lista de Figuras e Tabelas

Figura 1. Efeito da temperatura na taxa de crescimento microbiana (Eckenfelder, 2000).	15
Figura 2. Influência da temperatura sobre o oxigénio dissolvido (Adaptado de Zeitoun, 2009).	15
Figura 3. Representação esquemática simplificada das fases da degradação anaeróbia.	17
Figura 4. Influência da temperatura sobre a taxa de crescimento dos microrganismos metanogénicos (adaptado de Lier et al., 1997).	18
Figura 5 Representação esquemática do funcionamento de reatores SBR (Sequencing Batch Reactor) do tipo aeróbio ou anaeróbio (Adaptado de Tauseef <i>et al.</i> , 2013).	23
Figura 6. Representação esquemática do comportamento dos OAP no SBR (Silva, 2009).	25
Figura 7 Processo de remoção de azoto das águas residuais em reatores SBR (Adaptado de Bernhard, 2010).	26
Figura 8. Estratégia para a seleção da melhor opção de tratamento de uma água residual tóxica e/ou não biodegradável (Oller <i>et al.</i> , 2011).	28
Figura 9. Tratamento em ETAR industrial química do Efluente utilizado neste trabalho – . Legenda: TH – tanque de homogeneização; TR1 – Tanque de coagulação/floculação; FT – flotador/decantador; TR2 – Tanque de oxidação por Fenton homogéneo; D1 – decantador; TL – tanque de lamas; FC – unidade de centrifugação de lamas (Fonte: Empresa de detergentes e PHP, em Espanha).	32
Figura 10. Representação esquemática dos SBR Aeróbios. CMP – compressor de ar; AG – agitador magnético; D – difusores cerâmicos; SBR – reator descontínuo sequencial	34
Figura 11. Consórcio microbiano EU50 usado para bioaugmentação em SBR.	36
Figura 12. Na esquerda representação esquemática da introdução de azoto gasoso nos reatores. 1 – Botija de azoto gasoso; 2 – Reator anaeróbio; e 3 – Válvula manual. Na direita fotografia ilustrativa da operação.	37

Figura 13 Incubação dos reatores anaeróbios (ASBR).	37
Figura 14. Lamas anaeróbias de ETAR municipal aclimatizadas e utilizadas como inóculo.	38
Figura 15 Evolução das médias semanais (n = 110) da concentração de CQO no efluente Industrial tratado (ET) pelos reatores SBR e Bio_SBR, em função do TRH aplicado, e eficiências de remoção obtidas em cada reator. A linha a tracejado representa o VLE-coletor municipal, imposto pela legislação local. As setas correspondem aos dias em que realizou a bioaugmentação no Bio_SBR.	48
Figura 16. Evolução das médias semanais (n= 55) da concentração de Azoto Total no efluente tratado (ET) pelos reatores SBR e Bio_SBR, em função do TRH, e as eficiências de remoção obtidas em cada reator. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local. As setas correspondem aos dias em que realizou a bioaugmentação no Bio_SBR.	50
Figura 17. Evolução das médias semanais (n=40) da concentração de Fósforo Total no efluente tratado (ET) pelos reatores SBR e Bio_SBR, em função do TRH, e eficiências de remoção obtidas em cada reator. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local. As setas correspondem aos dias em que realizou a bioaugmentação no Bio_SBR.	52
Figura 18 Evolução semanal da concentração de sólidos no licor misto (MLSS) nos reatores SBR e Bio_SBR em função do TRH estudado. As setas correspondem aos dias em que realizou a bioaugmentação no Bio_SBR.	54
Figura 19 Evolução semanal da concentração de MLVSS nos reatores SBR e Bio_SBR de acordo com os TRH estudados. As setas correspondem aos dias em que realizou a bioaugmentação no Bio_SBR.	55
Figura 20 Evolução semanal do volume de lamas sedimentadas em 30 minutos nos reatores SBR e Bio_SBR em função do tempo de retenção hidráulico aplicado. As setas correspondem aos dias em que realizou a bioaugmentação no Bio_SBR.	56
Figura 21. Teste de sedimentação realizado na 18ª semana. Da esquerda para a direita amostras de licor misto recolhidas nos Bio_SBR e SBR, respetivamente.	57
Figura 22. Evolução do índice volumétrico de lamas (IVL) nos reatores SBR e Bio_SBR, em função do TRH aplicado. As linhas a tracejado preto e cinzento indicam os valores de IVL com qualidade de sedimentação e compactação das lamas ativadas excelente e	

fraca, respetivamente. As setas correspondem aos dias em que realizou a bioaugmentação no Bio_SBR.	58
Figura 23 Evolução temporal dos protozoários ciliados e do Índice Biótico de Lamas (IBL) no reator SBR, de acordo com os TRH aplicados.	60
Figura 24 Evolução temporal dos protozoários ciliados e do Índice Biótico de Lamas (IBL) no reator Bio_SBR, de acordo com os TRH aplicados.	61
Figura 25. Valores da concentração de carência química de oxigénio no efluente tratado, e eficiência de remoção observada nos reatores anaeróbios, sob condições diferentes de carga orgânica aplicada ao reator. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.	63
Figura 26. Valores da concentração de carência química de oxigénio no efluente tratado, e eficiência de remoção observada nos reatores anaeróbios, sob condições diferentes de volume de lamas (VL). A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.	64
Figura 27. Valores da concentração de carência química de oxigénio no efluente tratado, e eficiência de remoção observada nos reatores anaeróbios, sob condições diferentes de temperatura de incubação (°C). A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.	65
Figura 28. Valores da concentração de carência bioquímica de oxigénio no efluente tratado (ET) e eficiência de remoção observada para os reatores anaeróbios sob condições diferentes de carga aplicada. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.	67
Figura 29. Valores da concentração de carência bioquímica de oxigénio no efluente tratado (ET) e eficiência de remoção observada para os reatores anaeróbios sob condições diferentes de volume de lamas usado. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.	68
Figura 30. Valores da concentração de carência bioquímica de oxigénio no efluente tratado (ET) e eficiência de remoção observada para os reatores anaeróbios sob condições diferentes de temperatura de incubação. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.	69

Figura 31. Evolução do Índice de Biodegradabilidade do efluente tratado pelos reatores anaeróbios de acordo com o ensaio realizado. A reta a tracejado representa do IB do efluente de entrada nos reatores anaeróbios.	71
Figura 32 Valores da concentração de azoto total no efluente tratado (ET) e eficiência de remoção observada para os reatores anaeróbios sob condições diferentes de teor de matéria azotada no efluente usado. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.	73
Figura 33. Valores da concentração de azoto total no efluente tratado (ET) e eficiência de remoção observada para os reatores anaeróbios sob condições diferentes de volume de inóculo de lamas usado. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.	74
Figura 34. Valores da concentração de azoto total no efluente tratado (ET) e eficiência de remoção observada para os reatores anaeróbios sob condições diferentes de temperatura de incubação. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local	75
Figura. 35 Valores de MLSS obtidos nos ensaios de tratamento anaeróbio com diferentes teores de matéria orgânica.	76
Figura 36. Valores de MLSS obtidos nos ensaios de tratamento anaeróbio com diferentes volumes de lamas ativadas utilizado.	77
Figura 37. Valores de MLSS obtidos nos ensaios de tratamento anaeróbio com diferentes temperaturas de incubação.	78
Figura 38 Valores de MLVSS obtidos nos ensaios de tratamento anaeróbio com diferentes teores de matéria orgânica.	79
Figura 39 Valores de MLVSS obtidos nos ensaios de tratamento anaeróbio com diferentes volumes de inóculo de lamas utilizados.	79
Figura 40. Valores de MLVSS obtidos nos ensaios de tratamento anaeróbio com diferentes temperaturas de incubação.	80
Tabela 1. Exemplo de caracterização da água residual resultante da produção de detergentes e produtos de higiene pessoal (PHP).	5
Tabela 2. Valores limite de emissão para vala hídrica em Portugal.	7
Tabela 3. Biodegradabilidade dos surfactantes no meio ambiente.	11

Tabela 4 Valores Limite de Emissão (VLE) admitidos na descarga de águas residuais para o coletor municipal de Guareña	32
Tabela 5. Caraterização das águas residuais sob estudo nos ensaios efetuados em reatores aeróbios e anaeróbios.	33
Tabela 6. Ensaios efetuados com os reatores anaeróbios. Ensaio 1 refere-se ao efeito da concentração de CQO; Ensaio 2 refere-se ao volume de inóculo (lamas ativadas aclimatadas) e o Ensaio 3 refere-se ao efeito da Temperatura.	39
Tabela 7 Cálculo do Índice Biótico de Lamas (IBL, com S – nº de unidades taxonómicas, excluindo os flagelados e F – nº pequenos flagelados).....	45
Tabela 8. Classificação do tratamento biológico de acordo com o valor de IBL.	46

Lista de Abreviaturas

AE - Álcool etoxilado

AES – Alquil Éter Sulfato

APA – Agencia Portuguesa do Ambiente

APE - Alquilfenol etoxilatos

AS – Sulfato de Álcool

CBO₅ – Carência Bioquímica de Oxigénio em 5 dias.

CQO – Carência Química de Oxigénio

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

FES - Ésteres de ácido gordo

IBL – Índice Biótico de Lamas

IVL – Índice Volumétrico de Lamas

LAS – Aquil Benzeno Sulfonato Linear

MLSS – Sólidos Suspensos Totais no Licor Misto

MLVSS – Sólidos Suspensos Voláteis no Licor Misto

NT – Azoto Total

PAO – Processos Avançados de Oxidação

PHP – Produtos de Higiene Pessoal

PH – Produtos de Higiene (PHP e detergentes)

PT – Fósforo Total

SAS – Alcano Sulfonato Secundário

SBR – Reator descontinuo sequencial

SST – Sólidos Suspensos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

VLE – Valor Limite de Emissão

Capítulo 1: Introdução

1.1. Enquadramento do trabalho efetuado

A água doce é fundamental para o desenvolvimento de todas as atividades humanas, tendo a qualidade da água disponível e acessível um forte impacto no nível de vida e bem-estar das populações humanas (Odadjare *et al.*, 2010).

Atualmente, cerca de um terço da população mundial está ameaçada pela falta de água doce para satisfazer as suas necessidades diárias, estando ainda previsto o aumento da escassez de água em muitas regiões, devido a uma variedade de fatores, tais como o crescimento populacional, a poluição dos recursos existentes, as mudanças climáticas e a urbanização e mudança de estilos de vida (Jefferies *et al.*, 2012).

De entre os fatores referidos, a poluição dos recursos existentes devido à atividade humana (poluição antropogénica), é o que tem maior expressão na deterioração da qualidade das águas superficiais e subterrâneas. Segundo Schmidt *et al.* (2013), as principais fontes de contaminação antropogénicas são: a deposição de resíduos sólidos tóxicos nos solos, que por lixiviação entram no meio hídrico; a emissão de águas residuais para meio hídrico; e as práticas agrícolas negligentes.

A emissão de poluentes antropogénicos para o meio hídrico, nomeadamente sob a forma de águas residuais, conduz ao enriquecimento excessivo das águas em matéria orgânica e nutrientes, principalmente azoto e fósforo, que promovem o desenvolvimento excessivo de organismos heterotróficos e de fotoautotróficos, como algas verdes e cianobactérias. Este processo, que conduz à depleção de oxigénio dissolvido no meio e à redução drástica da qualidade da água, denomina-se de eutrofização (Bouزيد-Lagha e Djelita, 2012).

Para minimizar o impacto da emissão de águas residuais para o meio hídrico foram criados sistemas de tratamento de águas residuais designados por Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). O processo de tratamento em ETAR geralmente divide-se em três fases: tratamento primário, secundário e terciário. No tratamento primário são removidos os sólidos por separação física. No tratamento secundário ocorre a remoção da matéria orgânica através de processos de oxidação biológica ou química. Por último, no tratamento terciário ocorre a remoção de compostos que não foram oxidados no tratamento secundário, como por exemplo, compostos de

elevada toxicidade, microrganismos patogénicos e sólidos suspensos (Bouki *et al.*, 2013). Estes sistemas de tratamento são projetados e dimensionados de acordo com as características da água residual, que pode ser doméstica, urbana ou industrial.

As águas residuais industriais, nomeadamente as resultantes da produção de detergentes e produtos de higiene pessoal (PHP), caracterizam-se por apresentarem elevada variação de carga orgânica resultante da variedade de compostos químicos e de processos utilizados no fabrico dos diferentes produtos. Em alguns processos industriais são produzidos efluentes com inibidores das reações-chave de biodegradação (Ahammad *et al.*, 2014). Sendo assim, tipicamente, estes efluentes são tratados utilizando exclusivamente métodos físico-químicos. No entanto, tais métodos geralmente necessitam de elevadas concentrações de reagentes químicos, não produzem subprodutos úteis, e podem gerar sólidos em excesso que requerem a eliminação extra, factos que elevam os custos operacionais e tornam tais opções menos atraentes. Como resultado, são necessárias estratégias alternativas para o tratamento de resíduos industriais que contenham inibidores de degradação (Ahammad *et al.*, 2014). Neste contexto surge a necessidade de investigar formas de tratamento de efluentes industriais que assentem em tecnologias que colmatem as desvantagens expostas, nomeadamente, através da integração processos de oxidação química e biológica conforme será exposto neste estudo.

1.2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral a avaliação da possibilidade de integração de um Reator Biológico, Aeróbio ou Anaeróbio, no fim de linha de tratamento de uma ETAR industrial química pertencente a uma empresa de produção de detergentes e produtos de higiene pessoal (PHP). Sendo assim, com este estudo pretendeu-se contribuir para uma solução que permita aumentar a estabilidade e a qualidade do efluente tratado pela ETAR industrial referida, de forma a obedecer aos valores dos parâmetros impostos pela legislação local para a descarga em coletor municipal.

Objetivos específicos

Monitorizar a evolução dos reatores biológicos aeróbios com configuração de reatores descontínuos sequenciais (SBRs) no tratamento de efluente real tratado quimicamente com o processo de Fenton;

Monitorizar a evolução de reatores biológicos anaeróbios no tratamento de efluente real tratado quimicamente com o processo de Fenton;

Determinar qual o processo de tratamento biológico mais vantajoso para incluir da ETAR industrial, tendo em consideração a eficiência de tratamento obtida.

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

2.1. Produção de Detergentes e Produtos de Higiene Pessoal

Os detergentes e os produtos de higiene pessoal (PHP) são agentes tensioativos (surfactantes), especialmente eficazes para a remoção de partículas de superfícies sólidas, mantendo-as em suspensão. O sabão foi o primeiro detergente concebido à base de gorduras e ácidos gordos naturais. Atualmente, o termo detergente aplica-se comumente ao sabão sintético e aos produtos feitos a partir de surfactantes sintéticos (Gardingo, 2010).

Os principais componentes dos detergentes sintéticos são os construtores e os surfactantes. Os construtores servem para melhorar ou manter a eficiência de limpeza dos surfactantes, principalmente através da redução da dureza da água. Para além destes compostos, são adicionados na formulação de detergentes outros componentes para aumentar o desempenho na limpeza de superfícies específicas, garantindo a estabilidade do produto e fornecendo uma identidade única a cada produto. Estes componentes incluem estabilizadores de espuma, abrillantadores óticos ou branqueadores, agentes sequestrantes peptizantes, anticorrosivos, agentes de branqueamento (agentes de libertação de cloro) ou agentes bactericidas (concentrações moderadas de compostos de amónio quaternário), enzimas, perfumes, e corantes. Apesar de tudo, a água é o principal componente da versão líquida de um produto detergente (Gardingo, 2010 e Chaturvedi *et al.*, 2013).

Os surfactantes ou tensioativos são as substâncias que apresentam maior influência na composição dos detergentes e PHP. Estes dividem-se em três classes: tensioativos aniónicos, tensioativos não aniónicos e tensioativos catiónicos (Ying, 2006).

Os surfactantes aniónicos apresentam carga negativa e são utilizados em detergentes manuais da roupa e da loiça, produtos de limpeza de superfícies e produtos de higiene pessoal, sendo os surfactantes Aquil Benzeno Sulfonato Linear (LAS), Éter Sulfato de Álcoois (AES) e Alcano Sulfonato Secundário (SAS) os mais comuns (Chaturvedi *et al.*, 2013). Os surfactantes não iónicos com carga neutra, por sua vez, como produzem baixa quantidade de espumas, são normalmente utilizados em produtos para as máquinas de lavar roupa e loiça. O surfactante não iónico mais utilizado é o Álcool

Etoxilado (AE) (Chaturvedi *et al.*, 2013). Por outro lado, os surfactantes catiónicos possuem carga positiva e são comumente utilizados na produção de amaciadores para o cabelo e de amaciadores para a roupa. Contudo, alguns surfactantes catiónicos são usados como ingredientes desinfetantes de alguns produtos de limpeza. Os surfactantes catiónicos de amónio quaternário (por exemplo, DTDMAC) são os mais utilizados no Mercado (Chaturvedi *et al.*, 2013).

Segundo Kowalska (2014), por ano são produzidos na União Europeia 2.92 milhões de toneladas de surfactantes, sendo estes considerados os principais compostos xenobióticos presentes nas águas residuais.

As águas residuais geradas pela indústria de produção de detergentes e de PHP caracterizam-se por apresentarem elevada concentração de carência química de oxigénio (CQO), que varia entre 2000 e 25.000 mgO₂/L, podendo ser superior, decorrente da presença de compostos tais como os surfactantes, óleos naturais, corantes e fragrâncias. Alguns destes compostos são pouco biodegradáveis, podendo ser tóxicos (Melo *et al.* 2013; Ahammad *et al.*, 2014). Na Tabela 1 pode encontrar-se um exemplo de caracterização de águas residuais resultantes da produção de detergentes e PHP.

Tabela 1. Exemplo de caracterização da água residual resultante da produção de detergentes e produtos de higiene pessoal (PHP).

Parâmetro	Expressão dos resultados	Valor
pH	Escala de Sorensen	12
Carência Química de Oxigénio	mgO ₂ /L	29000
Carência Bioquímica de Oxigénio em 5 dias	mgO ₂ /L	6500
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	2000
Azoto total	mgN/L	170
Fósforo total	mgP/L	3.53

Fonte: Adventech Lda.

A toxicidade existente nas águas residuais provenientes da produção de detergentes e PHP pode causar efeitos adversos sobre o meio hídrico recetor, nomeadamente: a

poluição de rios e mares; a bioacumulação em seres vivos devido ao seu carácter anfotérico; a incorporação em sedimentos devido à elevada afinidade com o carbono orgânico; a produção de efeitos tóxicos para os organismos que habitam o meio recetor; a acumulação nas lamas resultantes do tratamento biológico ou químico; a produção de espumas, tanto em rios como em ETAR; efeitos sobre o arejamento, coagulação e sedimentação nas ETAR; e contaminação das águas subterrâneas (Cserhádi *et al.*, 2002, Lara-Martín *et al.*, 2006; Ying, 2006). Sendo assim, estas águas residuais representam uma ameaça para a vida aquática o que significa que os sistemas de tratamento de águas residuais devem ser devidamente operados e otimizados para a eliminação ou redução da toxicidade para níveis aceitáveis (Melo *et al.* 2013; Ahammad *et al.*, 2014).

O tratamento destas águas residuais pode envolver vários processos, nomeadamente: processos de oxidação avançados (POA) (Martins *et al.*, 2010); processos químicos de coagulação/precipitação e coagulação/flotação por ar dissolvido (El-Gohary *et al.*, 2010); processo químico de coagulação/floculação (Aboulhassan *et al.*, 2006); ultrafiltração e troca iónica (Kowalska, 2008); adsorção com carvão ativado (Diaz, 2008); degradação aeróbia (Aloui *et al.*, 2008); e degradação anaeróbia (Costa *et al.*, 2006).

Nesta indústria as águas residuais geradas são tradicionalmente tratadas em ETARI (Estações de Tratamento de Águas Residuais Industriais) com o objetivo de se obter uma água residual que obedeça aos valores de emissão impostos para descarga em meio hídrico ou em coletor municipal.

2.2. Legislação Ambiental Aplicável

A Diretiva-Quadro do Água (DQA, 2000/60) é atualmente a legislação ambiental relativa à gestão da água com maior importância. Esta diretiva tem como principal objetivo garantir a gestão e a proteção sustentáveis dos recursos de águas doces da Comunidade Europeia. A preservação, proteção e melhoria da qualidade do ambiente, deve passar por uma utilização prudente e racional dos recursos naturais, e deve basear-se nos princípios da precaução e da ação preventiva, da correção, prioritariamente na fonte, dos danos causados ao ambiente e do poluidor-pagador. O último objetivo desta diretiva é conseguir a eliminação das substâncias poluentes prioritárias e contribuir para a consecução, no ambiente aquático, de valores próximos dos de fundo quanto às substâncias naturalmente presentes.

O *Decreto-lei nº 236/98*, de 1 de Agosto é o documento que determina os valores paramétricos de qualidade de água para os seus diferentes usos.

Relativamente às águas residuais, esta legislação prevê qual a concentração máxima de cada contaminante admissível para a descarga em meio hídrico após a sua depuração/tratamento - valores limite de emissão (VLE). Na Tabela 2 encontram-se os valores limite de emissão para os principais contaminantes das águas residuais.

Tabela 2. Valores limite de emissão para vala hídrica em Portugal.

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE
pH	Escala de Sorensen	6,0-9,0 (1)
Temperatura	°C	Aumento de 3°C (3)
Cor	—	Não visível na diluição 1:20
Cheiro	—	Não detetável na diluição 1:20
CBO ₅ , 20°C	mg/L O ₂	40
CQO	mg/L O ₂	150
SST	mg/L	60
Ferro total	mg/L Fe ²⁺	2,0
Fenóis	mg/L C ₆ H ₅ OH	0,5
Óleos e gorduras	mg/L	15
Sulfatos	mg/L SO ₄ ²⁻	2000
Sulfitos	mg/L SO ₃ ²⁻	1,0
Fósforo total	mg/L P	10; 3 (em águas que alimentam lagoas ou albufeiras); 0,5 (em lagoas ou albufeiras).
Azoto amoniacal	mg/L NH ₄ ⁺	10
Azoto total	mg/L N	15
Nitratos	mg/L NO ₃ ⁻	50
Manganés total	mg/L Mn ²⁺	2,0
Sulfuretos	mg/L S ²⁻	1,0
Chumbo total	mg/L Pb ²⁺	1,0
Cianetos totais	mg/L CN ⁻	0,5
Detergentes (sulfato de lauril e sódio)	mg/L	2,0

Fonte: Decreto-lei 236 de 1998 (Anexo XVIII).

No que concerne às águas residuais industriais em Portugal, segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (2015), no Pedido de Licença de Utilização dos Recursos Hídricos para Rejeição de Águas Residuais da Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARi), deve ser discriminado todo o processo de tratamento a

seguir (pré-tratamento, tratamento primário, tratamento secundário, e em alguns casos tratamento terciário) e qual o meio recetor final a utilizar (vala hídrica ou coletor municipal). Quando o meio recetor é uma vala hídrica, o pedido de licenciamento deve ser submetido à Agência Portuguesa do Ambiente (APA) ou efetuado no sítio na internet do Sistema Integrado de Licenciamento do Ambiente (SiLAmb), aplicando-se o determinado no Decreto-lei nº 236/98. Por outro lado, quando o meio recetor é o coletor municipal, o pedido de licenciamento deve ser encaminhado para a entidade que gere a rede de tratamento e distribuição de água pública da região, aplicando-se os limites de emissão impostos por essa entidade.

Em Espanha o processo de licenciamento de descarga de águas residuais processa-se de igual forma. Quando a descarga é realizada em meio hídrico os parâmetros de descarga devem obedecer à Diretiva 91/271/CEE e valores paramétricos para descarga em coletor municipal são impostos pela entidade local gestora dos recursos hídricos.

2.3. Tratamento Químico dos Efluentes da Indústria de Detergentes e PHP

O tratamento químico de águas residuais ricas em tensioativos pode envolver vários processos, nomeadamente: processos de oxidação avançados (POA), como o processo de Fenton e Ozonólise (Martins *et al.*, 2010), processos químicos de coagulação / precipitação e coagulação / flotação por ar dissolvido (El-Gohary *et al.*, 2010), processos químicos de coagulação/floculação (Aboulhassan *et al.*, 2006), ultrafiltração e troca iónica (Kowalska, 2008), e adsorção com carvão ativado (Diaz, 2008). No presente trabalho será abordado em especial um processo de oxidação avançada, o processo de Fenton homogéneo.

Os POA podem ocorrer em condições de pressão e temperatura ambiente, sendo possível distinguir processos com ou sem catalisador presente. No caso do processo de Fenton, este está incluído nos processos com catalisador homogéneo, ou seja, que ocorrem em sistemas de uma só fase, com o catalisador dissolvido, ao contrário dos processos heterogéneos, em que o catalisador pode estar suspenso em solução ou fixo a uma superfície (Ollar *et al.*, 2009). O processo de Fenton homogéneo é um POA no qual uma mistura de peróxido de hidrogénio (o oxidante) e sais de ferro (II) (o catalisador) é adicionada diretamente na água residual. Esta mistura promove a

formação de radicais hidroxilo por decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio, aumentando a eficiência do processo. Para além da oxidação, os iões de ferro (III) gerados durante a fase de oxidação promovem a remoção de outros poluentes através da coagulação e sedimentação (Faouzi *et al.*, 2006).

Os reagentes utilizados no processo de Fenton homogéneo são relativamente seguros e de fácil manuseamento (por exemplo, H_2SO_4 , FeSO_4 , H_2O_2 e NaOH). Este processo permite degradar a matéria orgânica através da formação dos radicais hidroxilo em pH ácido. A oxidação química para a mineralização completa é normalmente cara, uma vez que os produtos de oxidação tendem a tornar-se cada vez mais resistentes à oxidação. Para além disso, os intermediários também consomem uma quantidade substancial de energia e/ou reagentes químicos com o aumento do tempo de tratamento (Wang *et al.*, 2012).

A seleção das condições operacionais, nomeadamente, a concentração de H_2O_2 e de Fe^{2+} e o valor de pH, são fundamentais para otimizar a eficiência de tratamento. A escolha do pH é extremamente importante no processo de Fenton, uma vez que a eficiência de tratamento é limitada por valores de pH superiores a 4 e inferiores a 2, e, sendo assim, os valores de pH ótimos devem situar-se entre 2.5 e 3.5 (Martins *et al.*, 2011).

De acordo com Gotvajn e Zagorc-Končan (2005), a eficiência da oxidação não é melhorada quando o H_2O_2 ou o Fe^{2+} estão em excesso. Vários autores sugerem que a razão de massa Fe^{2+} para H_2O_2 ótima é de 1 para 10; contudo esta relação deve ser otimizada para cada água residual, de modo a diminuir o efeito de abstração (*scavenging*), em que um produto de reação reage com um reagente, traduzindo-se num gasto maior de reagentes para o processo.

Este processo de POA apresenta como vantagens o facto de necessitar de pouca energia quando comparado com outras tecnologias como a ozonólise e o ultravioleta, não potenciar a formação de bromatos e não produzir emissões gasosas. Contudo, possui algumas desvantagens, nomeadamente, a necessidade de extração do ferro residual da água tratada, que pode aumentar os custos do sistema de tratamento, o pH muito baixo (< 2.5) que é necessário para manter o ião Fe em solução, e o ajuste do pH posteriormente ao tratamento, o que aumenta os custos operacionais (Martins *et al.*, 2011).

2.4. Tratamento Biológico do Efluente da Indústria de Detergentes e PHP

O tratamento biológico de águas residuais industriais tem como objetivo reduzir ou remover a concentração de compostos orgânicos e inorgânicos, através de processos de oxidação biológica promovida pelas comunidades microbianas, e incorporação dos sólidos suspensos coloidais e não sedimentáveis nos flocos biológicos ou lamas ativadas (Metcalf e Eddy, 2003).

As lamas ativadas são constituídas por células bacterianas e uma matriz de polissacarídeos por elas produzida, onde se encontram aderidas partículas coloidais, outras bactérias, protozoários, metazoários algas e fungos. A formação de flocos com boas características de agregação e sedimentação depende do equilíbrio existente entre bactérias filamentosas e bactérias formadoras de flocos (Gerardi, 2002).

Durante o tratamento biológico, os compostos existentes nas águas residuais da indústria dos detergentes e PHP, nomeadamente os surfactantes, podem ser adsorvidos nos sólidos suspensos, biodegradados pela comunidade microbiana e, subsequentemente, removidos do efluente (Zhoa *et al.*, 2015).

No tratamento biológico de águas residuais, regra geral, um consórcio bacteriano é selecionado naturalmente ou artificialmente para degradar os compostos orgânicos presentes e utilizar os subprodutos obtidos como fontes de carbono e energia (Aloui *et al.*, 2008). Contudo, as águas residuais da indústria dos detergentes e PHP caracterizam-se por possuírem na sua composição surfactantes, compostos que apresentam elevada toxicidade para os microrganismos. Com efeito, quando os surfactantes se encontram em excesso no meio, destroem a estrutura e a funcionalidade da membrana bacteriana, aumentando a sua permeabilidade. A adsorção destes compostos causa a despolarização da membrana celular e, conseqüentemente, diminui a sua capacidade de absorção de nutrientes essenciais para o metabolismo celular. Sabe-se que, para que o tratamento biológico seja viável, a concentração média de surfactantes na água residual não deve exceder os 1000 mg/L (Aloui *et al.*, 2008).

Contudo, as diferentes classes de surfactantes apresentam capacidades de biodegradabilidade distintas no meio ambiente, logo são mais ou menos suscetíveis ao tratamento biológico aeróbio e anaeróbio (Tabela 3).

Tabela 3. Biodegradabilidade dos surfactantes no meio ambiente.

Classe	Surfactante	Condições aeróbias	Condições anaeróbias
Surfactantes aniónicos	LAS – Aquil Benzeno Sulfonato Linear	Degradável	Persistente
	SAS – Alcano Sulfonato Secundário	Facilmente degradável	Persistente
	FES - Ésteres de ácido gordo	Facilmente degradável	Persistente
	AS – Sulfato de Álcool	Facilmente degradável	Degradável
	AES – Alquil Éter Sulfato	Facilmente degradável	Degradável
Surfactantes catiónicos	p. e. DTDMAC	Degradável	Persistente
Surfactantes não aniónicos	APE - Alquilfenol etoxilatos	Degradável	Parcialmente degradável
	AE - Álcool etoxilado	Facilmente degradável	Degradável

Referência: Adaptado de Ying (2006)

A biodegradabilidade dos surfactantes deve-se ao facto dos microrganismos possuírem mecanismos que neutralizam os efeitos adversos dos compostos tóxicos e previnem a sua acumulação, adaptando a sua membrana às condições adversas, normalmente através da modelação da fluidez da bicamada lipídica.

Para aumentar o desenvolvimento das comunidades microbianas em condições adversas existem duas ferramentas biotecnológicas: a bioestimulação e a bioaugmentação (Semrany, 2012).

A **bioestimulação** consiste na adição de nutrientes (carbono, azoto ou fósforo) ou modificação das condições operacionais (oxigénio disponível, temperatura, pH e potencial redox), com o objetivo de promover o desenvolvimento da comunidade de microrganismos autóctones (Zhao *et al.*, 2014). Com efeito, segundo Castro-Silva *et al.*, 2012, durante a degradação da matéria orgânica os nutrientes inorgânicos, tais como o azoto e o fósforo, esgotam-se rapidamente sendo necessária a sua adição. Desta forma, a bioestimulação, nomeadamente através da adição de nutrientes, irá promover o desenvolvimento da comunidade microbiana, fazendo com que a degradação da matéria orgânica ocorra de uma forma mais rápida quando comparada com a degradação natural (Ramírez cç–Sagban *et al.*, 2010).

De acordo com Fang (2013), a **bioaugmentação** consiste na aplicação de organismos autóctones, alóctones ou geneticamente modificados, em locais poluídos com resíduos perigosos ou em biorreatores, com o objetivo de acelerar o processo de remoção de

poluentes. Para a bioaugmentação foram desenvolvidas diferentes técnicas e consórcios bacterianos e/ou fúngicos que se encontram disponíveis no mercado para o tratamento de águas residuais industriais. Estes produtos consistem em conjuntos de microrganismos não patogénicos com compatibilidades, complementaridades e sinergias no processo de degradação de um determinado substrato (Djelal, 2013).

A implementação deste método no tratamento biológico apresenta inúmeras vantagens sobre o processo tradicional, designadamente: diminuição do tempo de arranque do reator, proteção das comunidades microbianas existentes contra o efeito adverso de determinado composto tóxico, aumento da taxa de degradação, acelerando a remoção de compostos indesejáveis, simplicidade operacional e baixo custo (Semrany, 2012; Li, 2013). Contudo, a eficiência da bioaugmentação depende das condições locais, nomeadamente, da natureza química e da concentração dos contaminantes, da sua biodisponibilidade para os microrganismos adicionados, e das características físico-químicas do ambiente (Zhang, 2014).

O tratamento biológico de águas residuais é efetuado em reatores biológicos. Estes sistemas de tratamento podem classificar-se de acordo com as características do meio onde vai ocorrer a oxidação (aeróbio ou anaeróbio) e o estado em que as lamas ativadas se encontram no sistema (lamas suspensas, fixas ou combinadas) (Singh *et al.*, 2015).

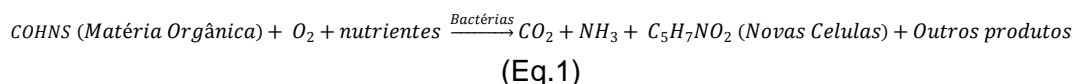
2.4.1. Tratamento Aeróbio

O tratamento aeróbio envolve a ação de microrganismos aeróbios que utilizam o oxigénio dissolvido no meio para converter os compostos orgânicos biodegradáveis em energia para os seus processos básicos, dióxido de carbono e água, formando-se também novas células (oxidação aeróbia, Equação 1), produzindo um efluente de elevada qualidade que facilmente se enquadra na legislação em vigor de descarga (Singh *et al.*, 2015). Sendo assim, para um ótimo tratamento aeróbio é necessário promover o contacto entre a água residual e os microrganismos e fornecer a quantidade adequada de oxigénio e nutrientes.

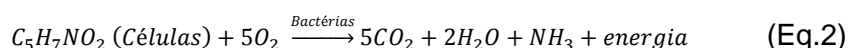
Segundo Metcalf e Eddy (2003), durante o tratamento aeróbio de águas residuais a matéria orgânica é inicialmente removida pela oxidação aeróbia e o remanescente é assimilado pela biomassa formada, podendo esta ser oxidada por respiração endógena quando esgotadas as fontes de matéria orgânica no meio (Equação 2). A biomassa

produzida em excesso no sistema é depois separada do efluente tratado por gravidade, para manter as condições operacionais e a performance do reator.

Oxidação e síntese:



Respiração Endógena:



Existem alguns estudos que recorrem a tecnologias que assentam no tratamento aeróbio para a remediação de águas residuais ricas em agentes surfactantes, como é o caso das provenientes da produção de detergentes e produtos de higiene pessoal. Por exemplo, Friha *et al.* (2014) utilizaram birreatores de membrana (MBR) à escala piloto para o tratamento de águas residuais de cosméticos durante 205 dias, obtendo uma eficiência de remoção de carência química de oxigénio (CQO) e Sulfato de Álcool (AS) de 83.73 e 98.13%, respetivamente. Tobajas *et al.* (2014) procederam à remoção biológica da matéria orgânica de águas residuais de cosméticos através de reatores descontínuos sequenciais, conseguindo uma eficiência de remoção de carbono orgânico total (TOC, total organic carbon) e CQO de 67 e 74%, respetivamente, com um tempo de retenção hidráulico de 5 dias.

a) Fatores que Influenciam o Tratamento Aeróbio

O desempenho dos sistemas de tratamento aeróbio depende de diversos fatores, designadamente: pH, oxigénio dissolvido, temperatura e nutrientes.

- **pH**

Segundo Gray (2004), o pH ótimo situa-se entre 6.5 e 9, uma vez que a pH superiores a 9, a atividade bacteriana é inibida, e a pH inferior a 6.5 é favorecido o desenvolvimento de fungos, que irão competir com as bactérias pelo substrato.

Quando o valor de pH é inferior a 6 ou superior 10 a eficiência de remoção de CBO₅ decai em 50% quando comparada com a eficiência a pH ótimo (Syke, 2005). Sendo assim, para manter a eficiência de remoção elevada é essencial controlar o valor de pH dentro dos reatores biológicos aeróbios, mantendo-o entre 6.5 e 9.

- **Oxigénio dissolvido**

A quantidade de oxigénio necessária para a oxidação biológica é função da quantidade de matéria orgânica a degradar e da quantidade de biomassa existente no sistema, sendo que, quando as águas residuais apresentam elevada carga orgânica, é necessário aumentar a taxa de difusão de oxigénio para manter a eficiência de tratamento. Deste modo, para manter a eficiência de remoção elevada é essencial controlar os consumos de oxigénio dissolvido do meio, ajustando-o sempre que necessário (Pirra, 2005). De forma geral, o tratamento aeróbio de águas residuais requer que a concentração de oxigénio dissolvido se mantenha superior a 2 mgO₂/L (Syke, 2005).

- **Temperatura**

A temperatura afeta a cinética de crescimento dos microrganismos, as características de sedimentação das lamas ativadas e os mecanismos de transferência de oxigénio nos sistemas aeróbios (Chan *et al.*, 2010).

A temperatura ótima para a atividade bacteriana varia entre 25 e 35°C. Para a maioria dos sistemas de tratamento aeróbio a taxa de crescimento microbiano aumenta com o incremento da temperatura até o valor aproximado de 31°C, e diminui para temperaturas superiores, sendo que, por exemplo, a 39°C ocorre diminuição da taxa de crescimento dos organismos mesófilos (Figura 1). A oxidação aeróbia e a nitrificação param quando a temperatura ultrapassa os 50°C (Eckenfelder, 2000; Metcalf e Eddy 2003).

As características de sedimentação das lamas ativadas são comprometidas a temperatura superior a 35.5°C, devido à deterioração dos flocos por dispersão e dominância de bactérias filamentosas (Eckenfelder, 2000).

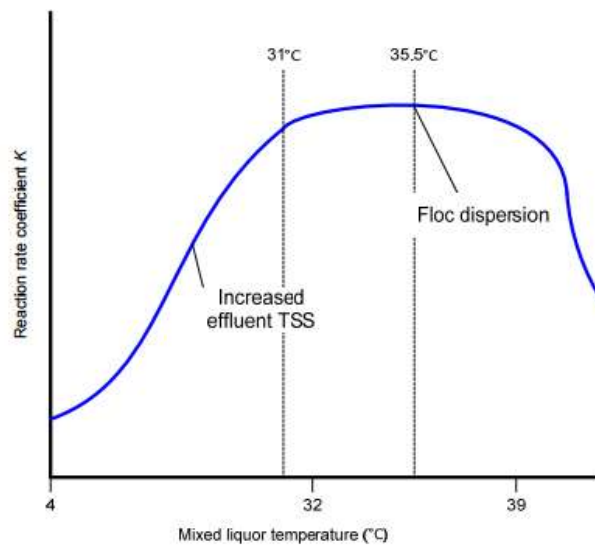


Figura 1. Efeito da temperatura na taxa de crescimento microbiana (Eckenfelder, 2000).

A temperatura influencia a concentração de oxigénio dissolvido no meio de forma inversamente proporcional, conforme se verifica na Figura 2 (Zeitoun, 2009).

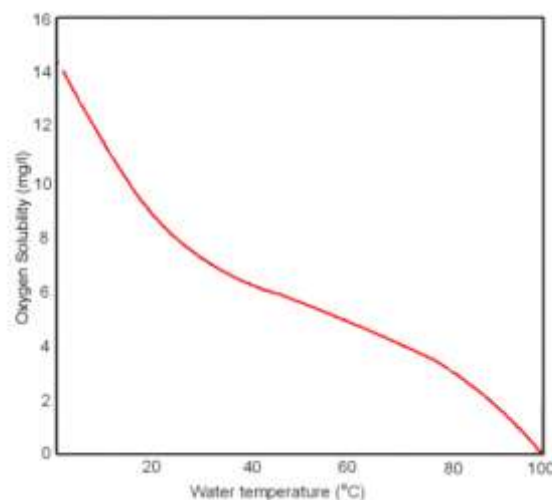


Figura 2. Influência da temperatura sobre o oxigénio dissolvido (Adaptado de Zeitoun, 2009).

Nutrientes

O tratamento biológico aeróbio requer um equilíbrio entre a quantidade de carbono e nutrientes existentes no licor misto (mistura de lamas ativadas e efluente) para que a degradação seja completa. Segundo Metcalf e Eddy (2003), os microrganismos aeróbios apresentam elevada eficiência de remoção de carbono biodegradável

(avaliado como CBO, carência bioquímica de oxigénio) quando a C:N:P no licor misto é de 100:5:1. Portanto, é necessário, por vezes, face a efluentes desequilibrados, adicionar nutrientes ao licor misto para promover o desenvolvimento microbiano e otimizar o tratamento da matéria orgânica. Do ponto de vista operacional, a falta de nutrientes pode conduzir a um tratamento insuficiente da água residual, devido à inibição bacteriana (Davies, 2005).

a) Vantagens e Desvantagens do Tratamento Aeróbio

O tratamento biológico aeróbio apresenta inúmeras vantagens, nomeadamente: produção mínima de odores quando devidamente operado; elevada eficiência de remoção de CBO; elevadas taxas de tratamento, permitindo sistemas de pequena escala, ou seja, menor área de implementação; possibilidade de descarga em meio hídrico; e pequena pegada ecológica (Pirra, 2005).

Contudo, a utilização destes sistemas de tratamento exige um controlo operacional sofisticado, elevado nível de manutenção, operadores qualificados, alto consumo energético e elevada produção de biomassa, e conduz à necessidade de purga de lamas frequente.

Os principais problemas associados a estes sistemas de tratamento incluem a colmatação dos equipamentos de arejamento, difícil scale-up e falhas mecânicas (Singh *et al.*, 2015)

2.4.2. Tratamento Anaeróbio

O tratamento anaeróbio consiste na decomposição de matéria orgânica por bactérias especializadas (anaeróbias estritas ou facultativas), na ausência de oxigénio, produzindo-se biogás e um efluente com menor carga orgânica. O biogás pode conter até 65% de metano, e pode ser queimado em unidades de cogeração ou introduzido em células de combustível produzindo uma energia verde (Fernandez *et al.*, 2013).

O tratamento anaeróbio, comparativamente ao tratamento aeróbio, é um processo muito complexo que envolve inúmeras transformações bioquímicas, devido à elevada variedade de caminhos metabólicos disponíveis para as comunidades anaeróbias (Monteiro, 2008). Sendo assim, o processo de degradação anaeróbia pode ser dividido em 4 fases, com diferentes comunidades microbianas responsáveis por cada uma: hidrólise, acidogénese ou fermentação, acetogénese e metanogénese (Figura 3).

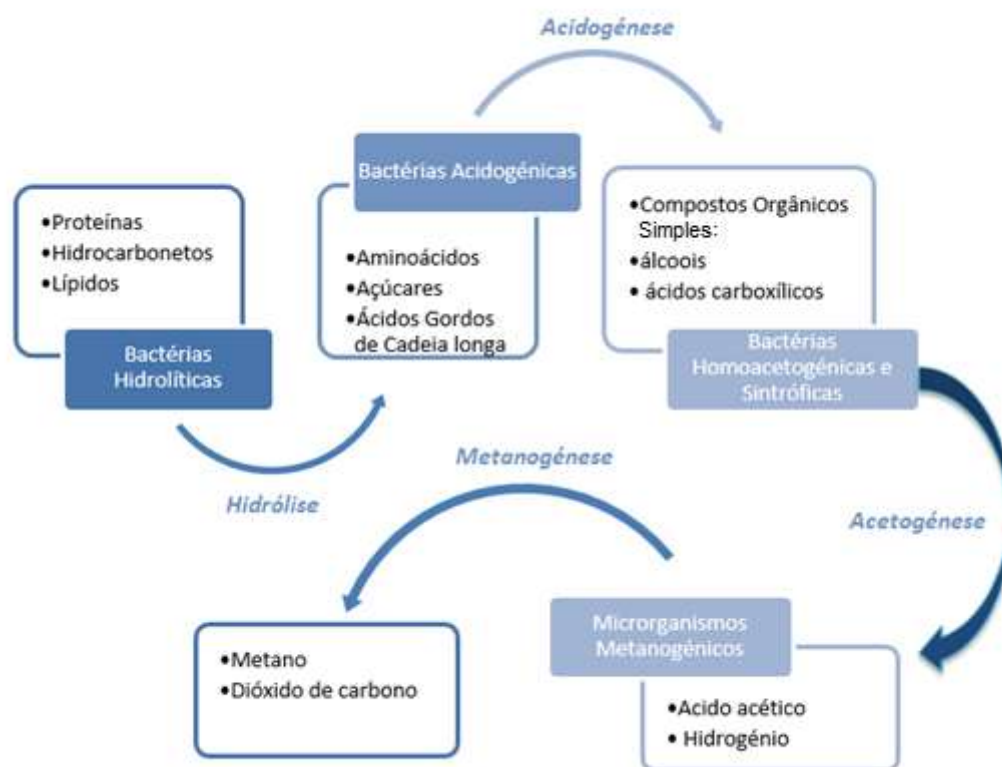
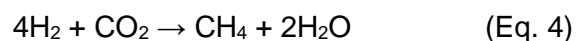
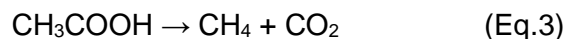


Figura 3. Representação esquemática simplificada das fases da degradação anaeróbia.

Especificamente na fase de metanogênese existem dois tipos de microrganismos que intervêm no processo de produção de metano, os acetoclásticos e os hidrogenofílicos. Os microrganismos acetoclásticos utilizam o acetato como substrato, convertendo-o em metano e dióxido de carbono (Equação 3), enquanto os microrganismos hidrogenofílicos utilizam o hidrogénio como dador de eletrões e o dióxido de carbono como aceitador para a produção de metano (Equação 4) (Metcalf e Eddy, 2003).



Para que a degradação anaeróbia ocorra com sucesso as condições do sistema devem satisfazer os requisitos das diferentes comunidades intervenientes no processo, especialmente as metanogénicas, garantindo a estabilidade do processo e a máxima produção de metano (Monteiro, 2008).

No caso dos efluentes de detergentes e PHP, apesar de alguns surfactantes apresentarem persistência ao tratamento anaeróbio (Tabela 4, página 11), segundo

Ahammad *et al.* (2013), nesta indústria existe um forte desejo de buscar alternativas ao tratamento aeróbio, que assentem em tecnologias de tratamento anaeróbio com o objetivo de reduzir os custos associados ao arejamento e, potencialmente, produzir um produto de valor acrescentado, o biogás. Por exemplo, Oliveira *et al.* (2010), utilizaram um reator descontínuo sequencial anaeróbico (ASBR) no tratamento de água residual simulada da PHP com tempo de ciclo de 24h e temperatura de incubação de 30°C, obtendo uma eficiência de remoção de carga orgânica volumétrica aplicada (AVOL, applied volumetric organic load) de 77%.

a) Fatores que Influenciam o Tratamento Anaeróbio

O tratamento anaeróbio é influenciado por diversos fatores, nomeadamente: temperatura, pH, ácidos orgânicos voláteis (AGVs) e alcalinidade.

- **Temperatura**

A temperatura é um fator de extrema importância no processo de degradação anaeróbia, uma vez que apresenta efeitos significativos sobre as comunidades microbianas, cinética do processo, estabilidade e rendimento de metano (Khalid *et al.*, 2011). De acordo com Lier *et al.* (1997), existem duas gamas de temperaturas que promovem o desenvolvimento dos microrganismos metanogénicos, a mesófila (30 a 35 °C) e a termófila (50 a 55 °C), conforme se verifica na Figura 4.

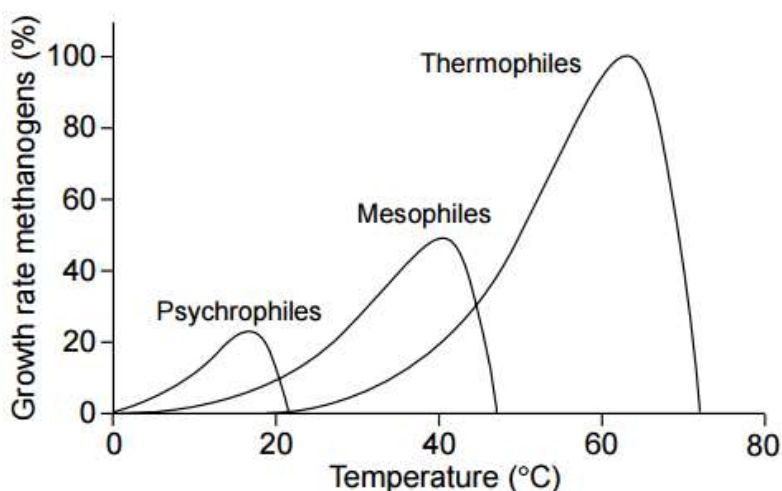


Figura 4. Influência da temperatura sobre a taxa de crescimento dos microrganismos metanogénicos (adaptado de Lier *et al.*, 1997).

As baixas temperaturas diminuem a conversão do substrato, as taxas de produção de biogás e o crescimento microbiano e/ou provocam a lise celular. Por outro lado, as temperaturas muito altas produzem taxas de biogás baixas devido à produção de gases voláteis, como a amónia, que inibe a atividade metanogénica (Khalid *et al.*, 2011). Segundo, Metcalf e Eddy (2003) a maioria dos processos fermentativos são operados sob condições mesófilas para diminuir os custos energéticos associados ao aquecimento dos reatores.

- **pH**

O pH afeta inúmeros aspetos associados à degradação anaeróbia, nomeadamente, a taxa de crescimento microbiana, as reações de síntese e a produção de metabolitos extracelulares, e a morfologia e estrutura das lamas ativadas (Monteiro, 2008).

O pH ótimo para o desenvolvimento de microrganismos metanogénicos situa-se entre 6.8 e 7.2, enquanto para as bactérias acidogénicas é de 6. As comunidades metanogénicas acetoclásticas são mais sensíveis à diminuição do pH do que as metanogénicas hidrogénotróficas, resultando na deterioração do processo de geração de energia dos organismos. Nos reatores anaeróbios de um passo, o pH é tipicamente mantido em condições ótimas para o desenvolvimento dos microrganismos metanogénicos prevenindo a formação de bactérias acidogénicas, que podem causar a acumulação de ácidos gordos voláteis (AGVs) no sistema (Parawira *et al.*, 2004). Sendo assim, para se atingir uma elevada taxa de metanogénese deve-se manter o pH próximo do valor neutro, uma vez que, um pH menor que 6.3 ou maior que 7.8, provoca a diminuição da taxa de metanogénese (Cruz, 2012).

- **Ácidos gordos voláteis**

Quando a taxa de produção de ácidos orgânicos voláteis (AGVs) excede a taxa máxima de utilização de ácido acético e hidrogénio pelos microrganismos metanogénicos, os ácidos orgânicos em excesso começam a acumular-se e diminuem o valor de pH. Como referido anteriormente, os valores de pH baixos reduzem a atividade dos microrganismos metanogénicos, causando a acumulação de ácidos orgânicos voláteis e, conseqüentemente, uma maior diminuição no valor de pH. Se não se corrigir esta situação há uma queda abrupta do pH, uma acumulação de ácidos orgânicos voláteis de alto peso molecular e o fim da atividade metanogénica. Sendo assim, são utilizados reagentes químicos para ajustar o pH, nomeadamente, o bicarbonato de sódio, o

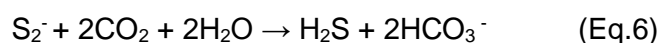
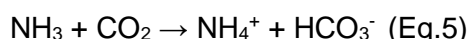
carbonato de sódio, a amónia e o hidróxido de potássio ou sódio. No entanto, o que é normalmente utilizado é o bicarbonato de sódio, devido ao seu impacto duradouro e ao seu baixo potencial de toxicidade (Cruz, 2012).

- **Alcalinidade**

A alcalinidade mede a capacidade tampão de uma solução aquosa, ou seja, a capacidade de neutralizar ácidos sem perturbar as atividades biológicas. No tratamento biológico anaeróbio é essencial que o conteúdo do reator possua capacidade tampão suficiente para neutralizar qualquer acumulação de AGVs, mantendo o pH estável e dentro da gama ótima (6.8 e 7.2).

A presença e a concentração dos compostos de tamponamento dependem da composição do substrato e da carga orgânica total. Sendo assim, se o pH dentro de um reator biológico anaeróbio diminuiu abruptamente, deve-se parar a alimentação de substrato e aumentar a capacidade tampão da solução através da adição de uma solução alcalina como, por exemplo, bicarbonato de sódio (Parawira, 2004).

O ião bicarbonato (HCO_3^-) é a espécie alcalina mais importante do sistema anaeróbio. Este resulta da interação com espécies alcalinas libertadas a partir do metabolismo de proteínas (amoníaco ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{OH}$) proveniente da amonificação), de formas oxidadas de enxofre e sulfito (S_2^-/HS^-) e pela hidrólise de sais de ácidos orgânicos fracos. As Equações 5 e 6 representam algumas reações de formação do bicarbonato em meio rico com CO_2 (Monteiro, 2008).



A verificação sistemática da alcalinidade é tão importante como a monitorização do pH. Os valores de alcalinidade num reator anaeróbio devem variar entre 1000 e 5000 mg/L CaCO_3 (Cruz, 2012).

b) Vantagens e Desvantagens do Tratamento Anaeróbio

As principais vantagens da degradação anaeróbia são: a capacidade de tratar elevadas cargas orgânicas, o baixo nível de proliferação microbiana (que se traduz num melhor controlo do volume de lamas ativadas); baixa necessidade de adição de nutrientes; baixo consumo de energia; elevada produção de metano e hidrogénio; baixo custo de

implementação e operação; reatores de pequenas dimensões; simplicidade de operação (Metcalf e Eddy, 2003; Chernicharo *et al.*, 2010).

Contudo, existem desvantagens a considerar quando se recorre ao tratamento anaeróbio, nomeadamente:

- A baixa taxa de hidrólise quando os resíduos orgânicos possuem partículas de elevado tamanho. Para evitar este inconveniente, vários autores sugerem a utilização de pré-tratamentos termoquímicos e/ou biológicos antes da biodegradação anaeróbica, com o objetivo de aumentar a taxa global e o rendimento do processo. Outra opção é aumentar a temperatura de funcionamento dos digestores anaeróbicos, de mesófila para termófila (55 °C).
- O lento crescimento das populações microbianas. O tempo de geração dos microrganismos metanogénicos é relativamente longo em relação às bactérias aeróbicas. Para atenuar esta desvantagem, o tempo de retenção de sólidos (TRS) deve ser superior a 12 dias, uma vez que, com valores de TRS inferiores a 10 dias, pode ocorrer a remoção das comunidades metanogénicas com o efluente tratado (Fernandez *et al.*, 2013).
- A necessidade de implementação de um pós tratamento aeróbio para que o efluente atinga os valores limite de emissão impostos pela legislação ambiental vigente (Singh *et al.*, 2015).

2.4.3. Configuração dos Reatores Aeróbios e Anaeróbios

Na literatura encontra-se uma grande variedade de configurações de reatores que realizam o tratamento aeróbio e anaeróbio.

De acordo com Singh (2015), dentro dos reatores aeróbios mais descritos na bibliografia e aplicados à escala industrial destacam-se os seguintes: processos de lamas ativadas em modo suspenso (AS – activated sludge process); bioreator de membranas (MBR – membrane bioreactor); reator com biofilme em leito móvel (MBBR – moving bed biofilm reactor); reator de biodiscos (RBC – rotating biological contactor); e reator aeróbio descontínuo sequencial (SBR – sequencing batch reactor).

Relativamente aos reatores anaeróbios, de acordo com Tauseef *et al.* (2013), destacam-se os de segunda geração, nomeadamente: filtros anaeróbios (FA); reator anaeróbio de leito fixo com fluxo descendente (DSFF); reator anaeróbio de manto de lamas de fluxo

ascendente (UASB); reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF); reator anaeróbio de leito expandido (ARFE); reator anaeróbio compartimentado (ABR); e reator anaeróbio descontínuo sequencial (AnSBR).

Nos Anexos I e II pode encontrar-se um resumo do funcionamento, vantagens e desvantagens dos reatores aeróbios e anaeróbios, respetivamente, com a exceção do reator de configuração SBR, que será explicado com maior pormenor no subcapítulo seguinte.

2.4.3.1. Reator Descontínuo Sequencial

Um reator descontínuo sequencial (SBR – Sequential Batch Reator) consiste num biodigestor de contacto, onde se realiza no mesmo tanque a degradação da matéria orgânica e a separação, por ação da gravidade, das lamas ativadas do licor misto. Esta configuração de reator foi proposta como uma alternativa aos sistemas contínuos convencionais, porque, promove uma excelente retenção de sólidos no sistema e melhora o processo de controlo (Oliveira *et al.*, 2010).

Os SBR são utilizados para efluentes com elevada carga orgânica, uma vez que, apresentam custos de implementação e operação relativamente baixos, pode adequar-se o seu funcionamento às características da água residual, e possuem ciclos de enchimento e descarga através dos quais a água residual entra e permanece em tratamento em regime descontínuo (batch) até remover todos os compostos indesejados, sendo posteriormente descarregada num meio hídrico (Ramirez, 2012). Para além disso, vários estudos afirmam que apresentam elevada eficiência no tratamento de águas residuais contendo substâncias tóxicas e recalcitrantes, nomeadamente, surfactantes (Oliveira *et al.*, 2010).

a) Condições Operacionais do SBR

Os SBR (ou AnSBR, reatores anaeróbios) operam em ciclos consecutivos, e cada ciclo é composto pelas seguintes fases (Figura 5): enchimento, reação, sedimentação e descarga (Donoso-Bravo *et al.*, 2009). A única diferença entre estes reatores é o facto de o AnSBR operar com microrganismos estritamente anaeróbios, tendo que manter às condições ótimas de pH, temperatura e alcalinidade para que estes microrganismos se desenvolvam.

A remoção da matéria orgânica no SBR inicia-se na fase de enchimento quando o substrato (afluente) é adicionado ao reator até tipicamente 75% da sua capacidade, sob mistura ou com mistura e arejamento (em funcionamento aeróbio), até se atingir os 100% de capacidade (Metcalf e Eddy, 2003). Após a fase de enchimento, e durante a fase de reação, o afluente é completamente misturado com o microbiota existente nas lamas ativadas, permanecendo nesta fase até ocorrer degradação completa da matéria orgânica biodegradável (aeróbio ou anaerobiamente). De seguida, durante a fase de sedimentação, ocorre a separação gravítica das lamas ativadas do sobrenadante clarificado, retendo-se os sólidos e as lamas ativadas dentro do reator. O ciclo termina com a fase de descarga do efluente tratado clarificado (Badiei *et al.*, 2011).

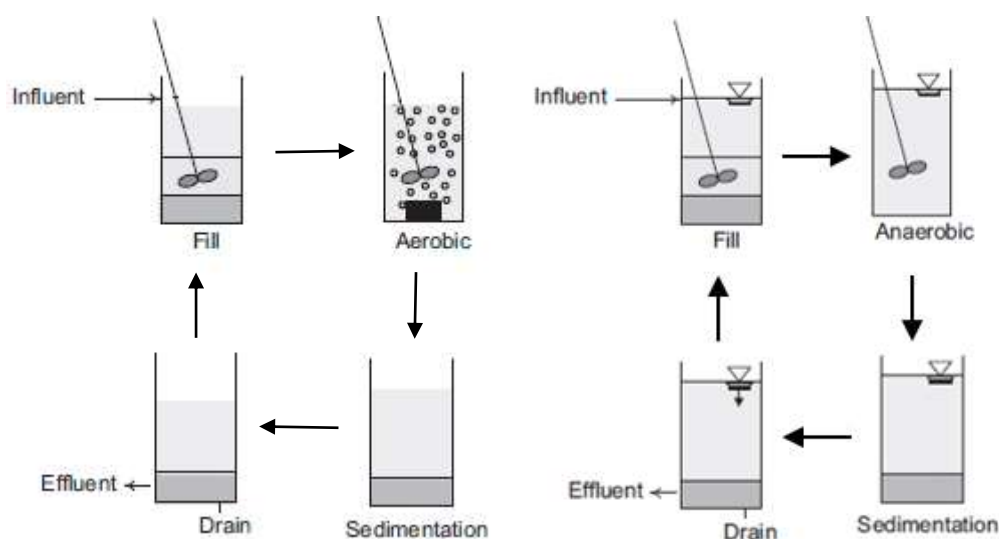


Figura 5 Representação esquemática do funcionamento de reatores SBR (Sequencing Batch Reactor) do tipo aeróbio ou anaeróbio (Adaptado de Tauseef *et al.*, 2013).

Para um ótimo funcionamento e dimensionamento de um SBR é necessário ter em consideração as seguintes diretrizes: a) os tempos de ciclo devem ser estabelecidos com base no caudal máximo diário; b) as instalações devem possuir tanques de equalização e sistemas de descarga das lamas ativadas em excesso; c) o valor de sólidos no licor misto (MLSS) deve situar-se entre 2000 e 3000 mg/L; d) a razão alimento-microrganismos (A/M) deve manter-se entre 0.05 e 0.1 para promover a nitrificação caso necessário; e) o tanque de equalização, a jusante do SBR, deve ser dimensionado para o caudal de pico de produção de águas residuais; f) devem ser definidos procedimentos de controlo do processo de tratamento e realizados relatórios de conformidade; g) para promover a remoção biológica de fósforo o SBR deve possuir

<0.2 mg/L de oxigénio dissolvido e <8 mg/L nitratos, e deve estar disponível substrato em forma de CBO solúvel, especialmente ácidos gordos; h) para a desnitrificação o SBR deve possuir <0.2 mg/L de oxigénio dissolvido (Gerardi, 2010).

A remoção de lamas em SBR não está incluída nas etapas de funcionamento do reator, contudo, é um procedimento importante para manter a sua performance. A quantidade e frequência de remoção de lamas é determinada por parâmetros de controlo operacionais, nomeadamente, através do teste de sedimentabilidade em 30 minutos (V30) e do índice volumétrico de lamas (IVL), à semelhança do que ocorre nos sistemas contínuos convencionais (Metcalf e Eddy, 2003).

b) Mecanismos de Remoção de Nutrientes no SBR

Remoção de Fósforo

A remoção biológica melhorada do fósforo (EBPR – enhanced biological phosphorus removal) depende da sua assimilação pelas bactérias aeróbias organotróficas *Pol-P* ou organismos acumuladores de fósforo (OAP, ou PAO – phosphorus accumulating organisms), que assimilam fósforo para além das suas necessidades de crescimento biológico. A assimilação de fósforo pelas bactérias Poli-P no SBR ocorre devido às condições de oxidação cíclicas, variando entre um meio anaeróbio nas fases de enchimento, decantação e descarga, para um meio aeróbio durante a fase de reação (Gerardi, 2010).

Em condições anaeróbias os OAP libertam o ortofosfato (PO_4^{2-}) para o meio, com o objetivo de obter energia para a síntese de reservas intracelulares de poli-hidroxibutiratos (PHB), a partir da matéria orgânica proveniente na água residual. Quando as condições de oxidação no reator mudam para aeróbias as reservas de PHB e a matéria orgânica são oxidadas, e a energia produzida é utilizada no catabolismo e anabolismo celular, recompondo as reservas intracelulares dos OAP através da assimilação do ortofosfato em maior quantidade do que a libertada (*“luxury uptake”*) (Silva, 2009). A Figura 6 mostra a representação esquemática do processo de remoção biológica do fósforo pelos OAP.

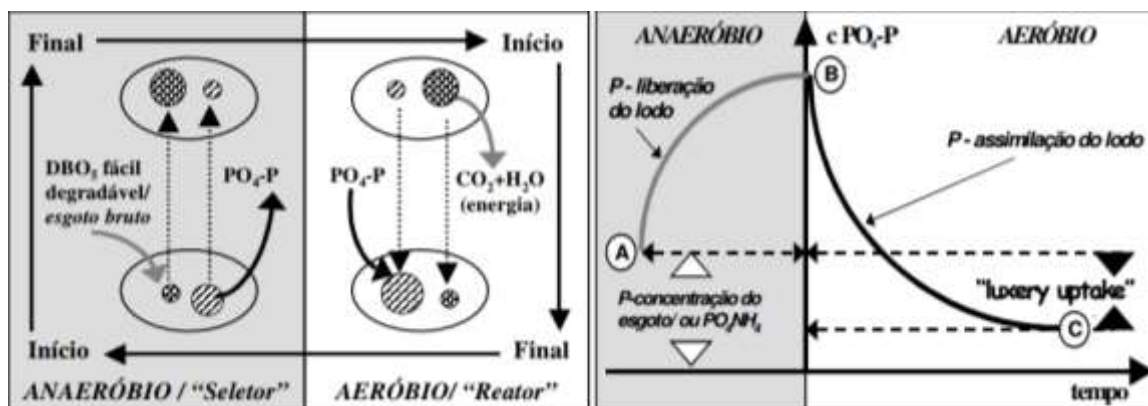


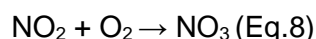
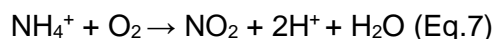
Figura 6. Representação esquemática do comportamento dos OAP no SBR (Silva, 2009).

A remoção biológica de fósforo resulta na diminuição significativa da concentração de ortofosfato no licor misto e no aumento da concentração de fósforo nas bactérias Poli-P presentes nas lamas ativadas (MLSSV). Normalmente, as lamas ativadas contêm aproximadamente 3% de fósforo por peso seco em processos de tratamento onde não ocorre a EBPR, enquanto na presença de EBPR podem conter cerca de 7% de fósforo por peso seco (Gerardi, 2010).

Remoção de Azoto

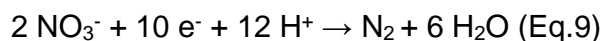
O processo de remoção biológica de azoto ocorre pela sinergia entre os seguintes processos: a nitrificação e a desnitrificação.

A **nitrificação** do azoto amoniacal é o resultado da atividade sequencial de dois grupos distintos de organismos: as bactérias que oxidam amónia a nitritos, bactérias AOB - Ammonia Oxidizing Bacteria (Equação 7), e as bactérias que oxidam nitrito a nitratos, NOB – Nitrite Oxidizing Bacteria (Equação 8). Como as bactérias nitrificantes são aeróbias obrigatórias, a nitrificação só ocorre em ambiente aeróbio (Greenway, 2004). Este processo, num reator SBR, ocorre durante a fase de reação.

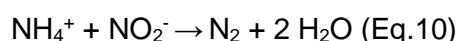


O processo de **desnitrificação** do azoto ocorre em condições de anoxia, geralmente nos sedimentos mais profundos durante a fase de decantação do SBR, quando as bactérias desnitrificantes podem utilizar nitratos, em vez de oxigénio livre, como aceitador final de eletrões. Desta forma, os nitratos são reduzidos a N_2 gasoso

(Equação 9) que se difunde pelo fluxo e posteriormente é libertado para a atmosfera (Greenway, 2006).



Também existe o processo **anammox**, que ocorre pela ação das bactérias anaeróbias amónia-oxidantes (anammox), convertendo a amónia diretamente em azoto gasoso (N_2) em condições anaeróbias com a utilização do nitrito como aceitador de eletrões (Equação 10) (Amy *et al.*, 2008).



A Figura 7 resume o processo de remoção de azoto das águas residuais em reatores SBR.

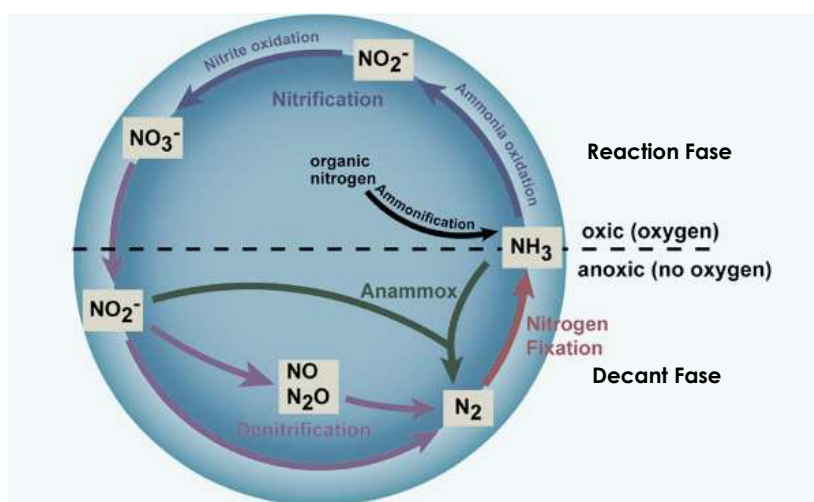


Figura 7 Processo de remoção de azoto das águas residuais em reatores SBR (Adaptado de Bernhard, 2010).

c) Vantagens e Desvantagens do SBR

O SBR apresenta inúmeras vantagens em relação a outros sistemas de tratamento anaeróbios: permite melhor controlo da qualidade do efluente; não requer decantadores primários e secundário; permite o controlo adequado do processo; apresenta alta eficiência na remoção de matéria orgânica; o processo de operação é simples e estável (Lapa, 2003); e permite uma elevada flexibilidade de operação, uma vez que, pode funcionar em diferentes modalidades (batch, fed-batch ou ambos, consoante a combinação de variáveis entre a alimentação e os tempos de reação. Por exemplo, uma

operação em fed-batch pode utilizar o máximo de tempo possível na fase de alimentação, evitando que as concentrações de substâncias inibitórias, como por exemplo de fenol, se tornem tóxicas para os microrganismos (Donoso-Bravo *et al.*, 2009).

Contudo, o SBR apresenta algumas desvantagens designadamente: controlo do pH; adição de nutriente; necessidade de um tanque de equalização prévio para amortizar os choques de carga orgânica; ocorrência de zonas mortas; elevado tempo de sedimentação; arraste de sólidos; longo período de adaptação das lamas ativadas e arranque do sistema; e inibição devida à sobrecarga orgânica (Lapa, 2003 e Lofrano e Meric, 2014).

2.5. Integração Processos Químicos e Biológicos no Tratamento do Efluente da Indústria de Detergentes e PHP

De acordo com Ramírez *et al.* (2012), muitos estudos propõem a combinação dos tratamentos químicos, por processos de oxidação avançados (POA) e os processos de oxidação biológica para o tratamento de águas residuais industriais, de forma a utilizar em sinergia as suas vantagens individuais, obtendo alta eficiência de tratamento, e a qualidade da água desejada a custos económicos razoáveis.

A performance de processos integrados é melhorada através de uma sequência de tratamentos físicos, químicos e biológicos, que envolve pelo menos um POA e uma oxidação biológica. Os custos globais associados à integração dependem da forma como a integração é realizada, ou seja, se o POA apresentar menor impacto no tratamento do que a oxidação biológica, os custos globais serão minimizados, uma vez que os POA apresentam elevado custo económico e maior impacto ambiental. Sendo assim, a questão-chave da conceção deste processo passa pela obtenção de um ótimo desempenho económico e ecológico global (Guieysse *et al.*, 2014). A Figura 8 resume os diferentes passos necessários para avaliar a viabilidade da aplicação da combinação de processos para tratamento de águas residuais industriais (tóxicas e/ou não-biodegradáveis).

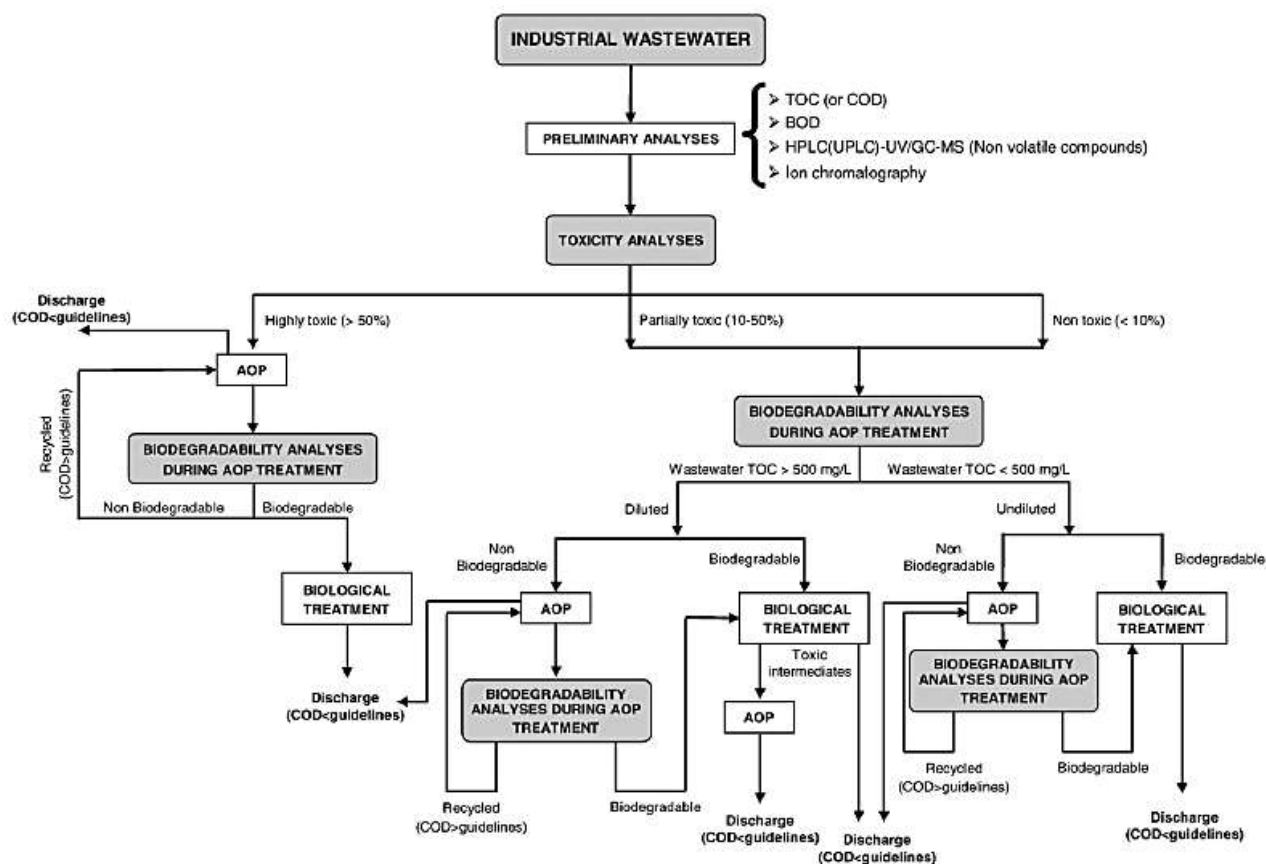


Figura 8. Estratégia para a seleção da melhor opção de tratamento de uma água residual tóxica e/ou não biodegradável (Oller *et al.*, 2011).

Os processos integrados são aplicados a águas residuais que contêm compostos recalcitrantes ao tratamento biológico (nomeadamente grandes moléculas como os polímeros solúveis que não são facilmente biodegradados devido ao grande tamanho e falta de centros ativos); ou compostos biodegradáveis que necessitam que um pós-tratamento químico (uma vez que possuem uma elevada quantidade de compostos orgânicos biodegradáveis e uma pequena concentração de compostos recalcitrantes); ou compostos inibidores que, dependendo da concentração, podem ser tóxicos para os microrganismos; ou ainda a intermediários inertes, tal como um metabolito específico que deve ser totalmente degradado porque quando acumulado no meio pode inibir o crescimento microbiano (Oller *et al.*, 2011).

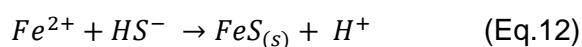
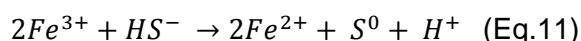
Existem vários estudos que apontam para o interesse da aplicação dos POA como pré-tratamento aos sistemas de oxidação biológica, uma vez que podem ser utilizados para reduzir a toxicidade e melhorar a biodegradabilidade de águas residuais industriais. Por

exemplo, existem estudos que comprovam que a utilização de POA, nomeadamente, oxidação por ar húmido, ozonólise e processo de Fenton, degradam determinados agentes tensioativos e melhoram a biodegradabilidade do efluente (Martins *et al.*, 2011).

Wang *et al.* (2008) demonstraram que a integração do processo de Fenton com a oxidação biológica é eficiente no tratamento de águas residuais provenientes da indústria de produção de detergentes, uma vez que o POA promove o aumento da biodegradabilidade do efluente, tornando os surfactantes biodisponíveis para os microrganismos e, consequentemente, aumentando a eficiência da oxidação biológica. Também segundo Lin *et al.* (1999), o processo de Fenton, para além de melhorar a biodegradabilidade de surfactantes não iónicos biorefratários, aumenta a remoção de surfactantes aniónicos (LAS e SAS) em 95%.

Contudo o processo de Fenton Homogéneo como explicado anteriormente, caracteriza-se pela utilização de ferro (III) e peróxido de hidrogénio, sendo importante perceber qual o seu impacto sobre os reatores biológicos.

De acordo com Park *et al.* (2013), o Fe (III) pode ser utilizado nos reatores biológicos anaeróbios no controlo de compostos orgânicos voláteis (COVs), uma vez que promove a eliminação do sulfeto de hidrogénio ou gás sulfídrico (H₂S) resultante da desmetilação de metanotiol (MT, CH₃SH) e dimetilsulfureto (DMS, (CH₃)₂S). A eliminação do H₂S resulta da interação do ião de ferro reduzido com o ião enxofre presente nas lamas ativadas formando um precipitado, o sulfeto de ferro (FeS), de acordo com as seguintes reações de equilíbrio:



Sendo assim, a adição de Fe (III) reduz o H₂S existente no reator biológico anaeróbio por precipitação química e aumenta a remoção de compostos orgânicos voláteis, elevando a performance do sistema de tratamento.

Segundo Jenkins *et al.* (2004), o peróxido de hidrogénio (H₂O₂) tem sido usado nos reatores aeróbios para o controlo do *bulking* filamentoso, aproximadamente 0,1 kg H₂O₂/kg MLSS/d. Para além de eliminar as bactérias filamentosas atacando as suas bainhas, o peróxido de hidrogénio também produz oxigénio que pode melhorar o oxigénio dissolvido (OD) presente nas lamas ativadas. Inversamente, se as bactérias das lamas ativadas desenvolverem a capacidade de degradar rapidamente o H₂O₂, antes de este

inibir as bactérias filamentosas, a sua eficácia no controlo do *bulking* pode ser comprometida.

É ainda importante realçar que a maioria dos estudos desenvolvidos com a configuração de reator sob análise utilizam águas residuais simuladas da indústria dos detergentes ou dos PHP, com baixa carga orgânica, e reatores desenvolvidos em contexto laboratorial com altas eficiências. Estas são devidas à adição desmedida de reagentes durante o processo de Fenton e aos longos tempos de retenção hidráulicos no reator biológico, que dificilmente são reproduzidas para o *scale up* industrial. Os fatores diferenciadores do presente estudo assentam na utilização de águas residuais provenientes de uma ETARI exclusivamente química, com tratamento secundário através do processo de Fenton e com eficiências de remoção de CQO que variam entre 80 e 90%, dependendo da carga orgânica do efluente de entrada, e na utilização de reatores biológicos descontínuos sequenciais de fácil *scale-up* para que a integração do processo de oxidação biológica seja exequível.

Capítulo 3: Material e Métodos

O trabalho experimental desenvolvido no âmbito deste estudo foi realizado no laboratório de investigação e desenvolvimento da Adventech - Advanced Environmental Technologies, Lda.

A Adventech Lda é uma empresa de engenharia do ambiente, focada no desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes líquidos e gasosos industriais, através da integração de processos de oxidação biológica convencionais com processos de oxidação química avançados (POA) para criar soluções à medida da necessidade de cada cliente.

3.1. Origem e Caracterização da Água Residual utilizada

As águas residuais resultantes da produção de detergentes e PHP, tratadas quimicamente através do processo de Fenton homogéneo, foram recolhidas numa ETAR industrial (ETARI), construída e monitorizada pela Adventech Lda, situada em Guareña, Espanha. Esta unidade de tratamento possui capacidade para tratar 20 m³ por dia de efluente em contínuo, e o processo divide-se em quatro etapas: pré-tratamento (filtração), tratamento primário (homogeneização, correção pH, coagulação/floculação, decantação/flotação), tratamento secundário com oxidação química (processo de Fenton homogéneo) e remoção das lamas por centrifugação (Figura 9). As lamas desidratadas são encaminhadas para aterro de resíduos perigosos por uma entidade de gestão de resíduos.

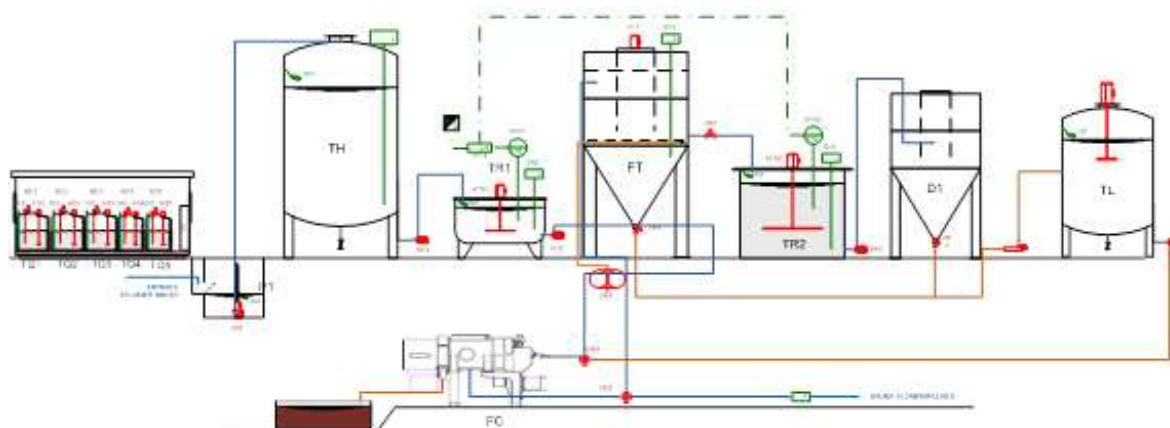


Figura 9. Tratamento em ETAR industrial química do Efluente utilizado neste trabalho –. Legenda: TH – tanque de homogeneização; TR1 – Tanque de coagulação/floculação; FT – flutuador/decantador; TR2 – Tanque de oxidação por Fenton homogêneo; D1 – decantador; TL – tanque de lamas; FC – unidade de centrifugação de lamas (Fonte: Empresa de detergentes e PHP, em Espanha)

O efluente tratado quimicamente pela ETAR tem como destino final a ETAR Municipal de Guareña. Sendo assim, o efluente descarregado deve obedecer aos valores limite de emissão impostos pela entidade que gere os recursos hídricos da localidade, de acordo com a licença de utilização de recursos hídricos obtida (Tabela 4).

Tabela 4 Valores Limite de Emissão (VLE) admitidos na descarga de águas residuais para o coletor municipal de Guareña

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE (1)
pH	-	6 – 9
CBO ₅	mgO ₂ /L	500
CQO	mgO ₂ /L	1250
SST	mg/L	500
Azoto Total	mgN/L	60
Fósforo Total	mgP/L	30

Fonte: Licença de Descarga de Águas Residuais de Industrias Químicas de Badajoz (Espanha).

Conforme referido anteriormente, devido à natureza das águas residuais geradas na produção de detergentes e PHP pela empresa, com variações de carga orgânica e iónica que influenciam o tratamento químico na ETAR instalada, o rendimento da unidade de tratamento apresenta oscilações, pondo em causa, por vezes, a qualidade do efluente tratado quimicamente. Neste sentido surgiu a necessidade de encontrar uma tecnologia para integrar na ETAR existente, de baixo custo, que eleve e estabilize o rendimento da unidade de tratamento de forma a obter um efluente tratado que se

encontre abaixo dos VLE impostos. Sendo assim, neste trabalho procedeu-se ao estudo da possibilidade de integração de um reator biológico aeróbio ou anaeróbio de configuração descontínuo sequencial, como processo de otimização da ETARI existente.

Na Tabela 5 encontra-se a caracterização das amostras de efluente tratado quimicamente pela ETARI, recolhidas a 9 de Setembro de 2014 e a 15 de Abril de 2015, para os ensaios de tratamento biológico aeróbio e anaeróbio, respetivamente. Para cada amostra foram recolhidos 25 L de efluente tratado quimicamente, que foram acondicionados no frigorífico a 5°C para evitar a degradação do efluente ao longo do período de monitorização.

Tabela 5. Caracterização das águas residuais sob estudo nos ensaios efetuados em reatores aeróbios e anaeróbios.

Parâmetros	Ensaios aeróbios	Ensaios anaeróbios
pH*	6.5	5.4
CQO (mgO ₂ /L)	4201	4576
CBO ₅ (mgO ₂ /L)	701	702
NT (mgN/L)	68	689
PT (mgP/L)	71	-
SST (mg/L)	760	1500
SSV (mg/L)	260	180

Nota: todos os ensaios foram efetuados com pH do efluente corrigido para 7 e 7.5 para o tratamento anaeróbio e aeróbio, respetivamente.

As amostras apresentaram características físico-químicas ligeiramente distintas, com maior expressão na quantidade de azoto total, porque durante a recolha efetuada a 15 de Abril de 2015 a empresa se encontrava a produzir detergentes de base amoniacal.

3.2. Montagem e Operação dos Reatores biológicos

3.2.1. Reatores Aeróbios SBR

- Montagem experimental

Neste estudo montaram-se dois reatores aeróbios idênticos com a configuração de reatores descontínuos sequenciais (SBR), numa sala climatizada a 22°C e sob exposição solar indireta. Foram usados gobelés de vidro com 400 mL de volume útil,

com agitação e tempo de arejamento programável (Figura 10). A agitação foi realizada por uma barra magnética colocada no interior dos reatores, que se encontravam colocados sobre placas de agitação PSelecta Agimatic N, programadas para agitar a 150 rpm. Este procedimento teve como objetivo promover a homogeneização do licor misto e, conseqüentemente, o contato das lamas ativadas com o efluente industrial. O arejamento foi promovido por difusores cerâmicos colocados no fundo dos reatores, ligados a um compressor de aquário (Sera air 750 R plus), sendo usado um caudal de ar de 4,5 L/min. O compressor encontrava-se ligado a um relógio mecânico programável da Chacon (modelo 54014), de forma a ser mantida uma concentração de oxigénio superior a 2 mgO₂/L, e estabelecer as fases de operação dos reatores.

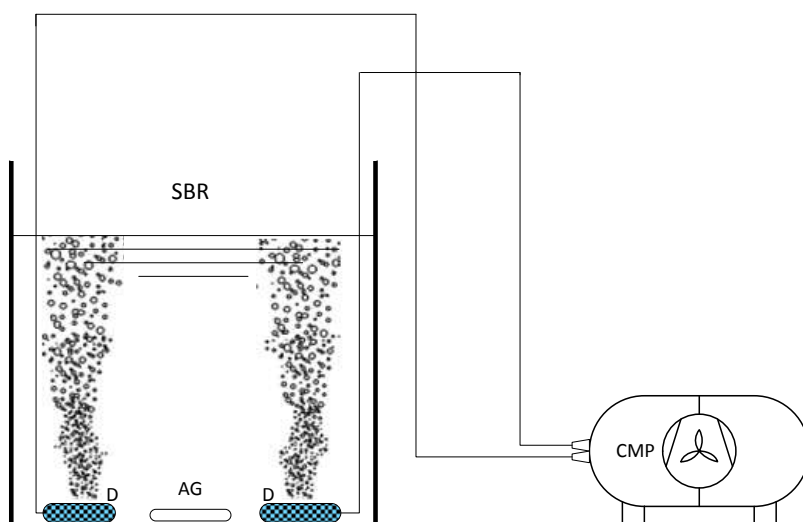


Figura 10. Representação esquemática dos SBR Aeróbios. CMP – compressor de ar; AG – agitador magnético; D – difusores cerâmicos; SBR – reator descontínuo sequencial

- Condições gerais de operação

Os reatores foram inoculados com 100 mL de lamas ativadas (MLVSS 1700 mg/L) recolhidas de um reator descontínuo sequencial de uma ETARI vinícola situada no Douro Vinhateiro e adaptadas durante 1 mês ao efluente sob estudo.

Os SBR operaram durante 31 semanas em ciclos de 24 horas, divididos em 4 fases de tratamento, designadamente: fase de enchimento (30 minutos) com agitação a 150 rpm; fase de reação (20h), com o compressor programado para arejar em intervalos de 30 minutos; fase de decantação (3h); e fase de descarga (30 minutos).

Durante a fase de enchimento os reatores foram alimentados com efluente tratado quimicamente pelo processo de Fenton homogéneo, recolhido na caixa de amostragem da ETARI sob estudo.

O pH do efluente foi corrigido diariamente para 7.5, sob agitação, o com auxílio do medidor de pH Hanna Instruments HI 4522 calibrado a pH 4 e 7, antes de ser introduzido no reator biológico durante a fase de enchimento.

Durante a fase de reação procedeu-se à medição diária dos valores de oxigénio dissolvido e temperatura utilizando o medidor de oxigénio dissolvido Hanna Instruments HI 4421.

Ao longo do tempo de operação, o Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) foi alterado, de 20 dias (por 5 semanas), para 10 dias (por 19 semanas), e depois novamente para 20 dias (por 7 semanas), com o objetivo de avaliar a eficiência do processo de tratamento biológico face a variações de carga orgânica.

- **Bioaugmentação**

Num dos reatores biológicos efetuou-se bioaugmentação adicionando-se às lamas ativadas existentes um consórcio microbiano selecionado, denominando-se este reator de “Bio_SBR”. O reator sem bioaugmentação designou-se por “SBR”.

A bioaugmentação foi realizada com um consórcio microbiano selecionado fornecido pela empresa Biosystems, o EU50 (Figura 11). Este consórcio é utilizado para tratar águas e solos contaminados com químicos finos, petroquímicos e detergentes. De acordo com as especificações do fornecedor, deve-se adicionar 45 g de consórcio EU50 por m³.

O consórcio EU50 foi adicionado a um dos reatores com o objetivo de verificar se a bioaugmentação aumentava a eficiência do tratamento do efluente sob estudo. O protocolo seguido foi o seguinte: durante os primeiros dez dias adicionou-se a quantidade referida pela empresa Biosystems ao reator “Bio_SBR”. Posteriormente, passou-se a adicionar EU50 apenas uma vez em cada 4 semanas, de forma a reduzir os custos associados a esta tecnologia e verificar se apenas uma adição pontual era suficiente para aumentar a eficiência de tratamento, comparativamente ao reator sem bioaugmentação. Sendo assim, o consórcio microbiano foi adicionado nas seguintes semanas: 1, 2, 6, 10, 14, 18, 23 e 28.



Figura 11. Consórcio microbiano EU50 usado para bioaugmentação em SBR.

3.2.2. Reatores Anaeróbios

Devido à complexidade inerente ao tratamento anaeróbio, à falta de informação suficiente sobre a aplicação de SBR anaeróbios ao efluente em estudo, e a constrangimentos logísticos diversos, optou-se por efetuar neste trabalho um conjunto de ensaios em reatores anaeróbios de menores dimensões, designados por microcosmos. Assim, seriam obtidos os dados básicos fundamentais para o desenho e operação de reatores de maiores dimensões.

- Montagem experimental

Montaram-se 4 microcosmos anaeróbios por condição experimental a testar, que consistiram em frascos de vidro com 50 mL de volume total, com rolha roscada PP18 vedante.

As condições de anaerobiose foram mantidas através da introdução de azoto gasoso nos reatores durante a fase de introdução de inóculo e de efluente, de acordo com a Figura 12, e a passagem de todo o material utilizado por azoto gasoso.

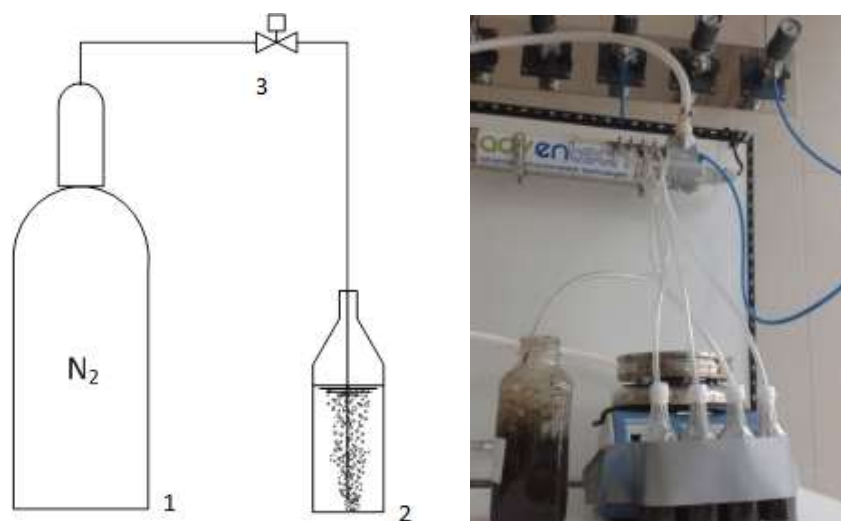


Figura 12. Na esquerda representação esquemática da introdução de azoto gasoso nos reatores. 1 – Botija de azoto gasoso; 2 – Reator anaeróbio; e 3 – Válvula manual. Na direita fotografia ilustrativa da operação.

Durante o período de tratamento os reatores foram acondicionados numa sala não climatizada, mas em banho-maria regulado de acordo com a temperatura de incubação pretendida, e a agitação foi realizada manualmente, duas vezes por dia, para promover a homogeneização do licor misto (Figura 13). A temperatura de incubação foi medida através do termómetro digital Omron Eco Temp Basic (MC-246-E).



Figura 13 Incubação dos reatores anaeróbios (ASBR).

- Condições de operação

Estes reatores foram inoculados com lamas provenientes de um digestor anaeróbio de lamas mistas da ETAR Municipal de Gaia Litoral, que foram aclimatizadas ao efluente em estudo durante 1 mês.

A aclimatização consistiu na introdução, sob condições de anaerobiose, de 50 mL de efluente proveniente do processo de Fenton homogêneo da ETARI (a pH 7) num frasco de 500 mL com 400 mL de lamas provenientes do digestor municipal (Figura 14). O frasco foi colocado numa estufa a 30°C durante 1 mês e sujeito a agitação manual diária para promover a homogeneização do licor misto. Este procedimento teve como base o estudo desenvolvido por Ahmmad *et al.* (2012), no qual foram aclimatizadas as lamas ao efluente simulado de PHP numa incubadora a 30°C durante 7 dias. Contudo, devido à natureza do efluente sob estudo, optou-se por prolongar o tempo de aclimatização para 1 mês.



Figura 14. Lamas anaeróbias de ETAR municipal aclimatizadas e utilizadas como inóculo.

Introduziu-se nos reatores 20 mL de efluente tratado quimicamente na ETARI, com o pH previamente corrigido para 7, sob condições de anaerobiose, conforme referido anteriormente. A correção do pH do efluente foi realizada com o auxílio do medidor de pH Hanna Instruments HI 4522 calibrado a pH 4 e 7. De seguida os reatores foram colocados em incubação, durante 10 dias, para cada ensaio efetuado. Terminado o tempo de incubação, a fração sólida de lamas foi separada por gravidade do sobrenadante. O sobrenadante obtido foi recolhido e preservado para análise. Parte das lamas resultantes foram reservadas para a análise da qualidade das lamas e caracterização da performance do reator. As restantes lamas foram utilizadas, juntamente com as lamas da ETAR Municipal aclimatizadas, para inocular os reatores dos ensaios subsequentes.

Ao longo do período de estudo testou-se a variação dos parâmetros massa de CQO presente no efluente prétratado quimicamente (que variou de 0.029 a 0.091 kg após diluição, Ensaio 1), volume de inóculo de lamas ativadas aclimatadas usado (de 6 a 25

mL, Ensaio 2) e temperatura de incubação (de 25 a 45°C, Ensaio 3) na eficiência do processo de tratamento, conforme descrito na Tabela 6. Conforme já foi referido, prepararam-se 4 reatores (microcosmos) por variável a testar, com o objetivo de acompanhar a evolução do tratamento em 4 períodos ao longo do tempo experimental. As condições operacionais estudadas foram escolhidas tendo como base a experiência desenvolvida por Ahmmad *et al.* (2014), na qual se utilizaram frascos de vidro herméticos de volume total 500 mL, inoculados com 70 mL de lamas climatizadas e 200 mL de água residual simulada da produção de PHP, incubados a 27°C durante 50 dias. Como o objetivo deste estudo era o estudo das melhores condições operacionais usando efluente real, e devido a restrições de tempo, optou-se por diminuir o tempo de incubação para 10 dias, como referido anteriormente.

Tabela 6. Ensaios efetuados com os reatores anaeróbios. Ensaio 1 refere-se ao efeito da concentração de CQO; Ensaio 2 refere-se ao volume de inóculo (lamas ativadas aclimatadas) e o Ensaio 3 refere-se ao efeito da Temperatura.

Condições Operacionais	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
pH	7	7	7
Carga Orgânica no reator (kg de CQO)	Variável (0.029 a 0.091)	0.091	0.091
Temperatura de Incubação (°C)	35	35	Variável (25, 35, 45°C)
Luminosidade	Nula	Nula	Nula
Agitação	Manual	Manual	Manual
Volume de efluente (mL)	20	20	20
Volume de inóculo aclimatado	15	Variável (6 a 25)	15
Tempo de incubação (d)	10	10	10

3.3. Plano de Monitorização dos Reatores Biológicos

3.3.1. Reatores Aeróbios

Sendo os reatores aeróbios reatores SBR, portanto sujeitos a ciclos de operação, recolheram-se amostras de 10 mL durante as fases de enchimento (efluente tratado quimicamente na ETAR) e descarga (efluente tratado biologicamente), em cada ciclo,

e nas semanas 1 a 18, 23, 24 e 28 a 31, para a realização das análises físico-químicas, nomeadamente, carência química de oxigénio, azoto total e fósforo total.

Durante a fase de sedimentação foram recolhidas amostras de 20 mL de lamas ativadas, nas semanas 1, 5, 7, 10, 12, 14, 18 e 28, para a sua caracterização quanto ao teor de sólidos suspensos totais e voláteis no licor misto (MLSS e MLVSS), e realização do teste de sedimentação e índice volumétrico de lamas. Para análise da performance dos reatores através do Índice Biótico de Lamas, recolheram-se amostras de lamas ativadas, com o auxílio de uma micropipeta de 250 µL, diretamente dos reatores, em arejamento e durante a fase de reação.

De notar que por vezes a determinação de alguns parâmetros nem sempre foi possível devido a razões diversas como indisponibilidade de equipamentos analíticos durante o tempo dos ensaios (ex: CBO_5), indisponibilidade de reagentes (ex: kits da Hanna Instruments) e de material (ex: filtros).

3.3.2. Reatores Anaeróbios

Nos microcosmos anaeróbios a fração de lamas ativadas foi separada do sobrenadante por gravidade. O sobrenadante, que corresponde à amostra de efluente tratado, foi recolhido e analisado físico-quimicamente quanto à sua concentração em carência química de oxigénio, carência bioquímica de oxigénio e azoto total. As lamas ativadas sedimentadas foram reservadas para a quantificação da concentração de sólidos suspensos totais e voláteis no licor misto (MLSS e MLVSS). Foram também recolhidas amostras de 10 mL do efluente industrial introduzido nos reatores anaeróbios para realização das mesmas análises físico-químicas realizadas ao efluente tratado.

Como referido anteriormente, para o estudo de cada variável do processo realizaram-se quatro microcosmos, que foram sendo sequencialmente sacrificados (dias 1, 4, 8 e 10), procedendo-se à determinação dos parâmetros de qualidade do efluente tratado e das lamas ativadas de forma a analisar o perfil evolutivo de cada parâmetro sob investigação.

3.4. Análise da Qualidade do Efluente Tratado Aeróbica e Anaerobiamente

A monitorização da evolução da qualidade do efluente incluiu a análise do efluente tratado quimicamente pela ETARI, considerado como efluente do tratamento químico, e do efluente tratado biologicamente (aeróbia e anaerobiamente) nos reatores experimentais, relativamente aos seguintes parâmetros: carência química de oxigénio, carência bioquímica de oxigénio, azoto total e fósforo total, e de acordo com o estabelecido no subcapítulo 3.3 “Plano de Monitorização dos Reatores Biológicos”.

3.4.1. Determinação da Carência Química de Oxigénio e Carência Bioquímica de Oxigénio em 5 dias

A carência química de oxigénio (CQO) é usada para determinar a quantidade de oxigénio equivalente necessária para oxidar a matéria orgânica total (biodegradável e não biodegradável) da amostra, através da reação com oxidante químico forte.

A determinação da concentração de carência química em oxigénio (CQO, mg O₂/L), foi realizada seguindo as diretrizes do manual do fotómetro multiparamétrico HI 83224 da HANNA Instruments e o digestor HI 839800 da mesma marca, baseadas no método USEPA 410.4, que assenta na digestão da amostra com dicromato a 150°C durante 2 horas.

A carência bioquímica de oxigénio em 5 dias (CBO₅ mg O₂/L) corresponde à fração biodegradável da matéria orgânica total presente na amostra. Neste trabalho, a CBO₅ foi determinada de acordo a metodologia 5210 B (Standard Methods, 1985). Este método consiste em encher um frasco de volume conhecido com um volume determinado de amostra, inóculo e água de diluição previamente arejada, e incubá-lo a 20±1 °C durante 5 dias. O oxigénio dissolvido (OD) foi medido inicialmente e após o período de incubação, com o medidor de oxigénio dissolvido Hanna Instruments HI 4421, e a CBO₅ é determinado pela diferença entre o OD inicial e final, de acordo com a Equação 13.

$$CBO_5 \left(mg \frac{O_2}{L} \right) = \frac{(OD_i - OD_f)_{amostra} - (OD_i - OD_f)_{branco}}{\left(\frac{V_a}{V} \right)} \quad \text{Eq.13}$$

Onde:

ODi = Concentração de oxigénio dissolvido inicial (mg/L);

ODf = Concentração de oxigénio dissolvido final (mg/L);

Va = Volume da amostra (mL);

V = Volume total (mL).

3.4.2. Nutrientes: Azoto total e Fósforo total

Os nutrientes, nomeadamente, o azoto total e o fósforo total, são essenciais para o desenvolvimento microbiano. Aliás, para que o reator biológico apresente elevada eficiência de remoção é essencial promover a existência de uma razão C:N:P de 100:5:1 (Metcalf e Eddy, 2003) e de 100:7:0.6 (Ahammad *et al.*, 2014) no caso dos reatores aeróbios e anaeróbios, respetivamente.

A legislação ambiental também prevê VLE para a concentração de azoto total e fosforo total na descarga de efluentes para vala hídrica e coletor municipal, conforme já referido, o que obriga ao controlo da qualidade do efluente tratado quanto a estes parâmetros.

A determinação das concentrações de azoto total e fósforo total foram realizadas seguindo as instruções do manual do fotómetro multiparamétrico HI 83224 (HANNA Instruments) e do digestor HI 839800 da mesma marca. A concentração de azoto total foi aferida através do método do ácido cromotrópico, no qual a digestão da amostra com persulfato converte todas as formas de azoto em nitrato, e a reação entre nitrato e os reagentes, causa uma coloração amarela na amostra que é convertida em concentração de azoto no fotómetro. A concentração de fósforo total foi determinada em alta gama, de acordo com o método do ácido vanodomolibdofosfórico, 4500-P C (Standard Methods, 1985), que consiste na digestão da amostra com persulfato, convertendo as formas orgânicas e inorgânicas condensadas de fosfatos em ortofosfato, e a reação entre ortofosfato e os reagentes, causa uma coloração amarela na amostra que é convertida em concentração de Fósforo no fotómetro.

3.5. Estudo da Qualidade das Lamas Ativadas Aeróbias e Anaeróbias

A monitorização da evolução da qualidade das lamas ativadas aeróbias e anaeróbias teve como base a análise dos seguintes parâmetros: sólidos suspensos no licor misto

(MLSS e MLVSS), teste de sedimentabilidade, índice volumétrico de lamas e índice biótico de lamas, e acordo com o estabelecido no subcapítulo 3.3 “Plano de Monitorização dos Reatores Biológicos” (página 39).

3.5.1. Sólidos Suspensos no Licor Misto (MLSS e MLVSS)

Os sólidos suspensos totais do licor misto (MLSS) correspondem à fração de sólidos totais que fica retida por filtração em filtros com poro inferior a 2 µm (partículas coloidais e em suspensão), enquanto os sólidos suspensos voláteis (MLVSS) representam a fração de sólidos que volatiliza a 500 ± 50°C, e correspondem à matéria orgânica da amostra. Os resíduos resultantes representam os sólidos fixos ou matéria inorgânica (Cinzas) (Rodrigues *et al.*, 2008).

Os MLSS e MLVSS foram determinados através dos métodos 2540 D e E do manual Standard Methods (1985), e calculados de acordo com as Equações 14 e 15.

$$MLSS = \frac{M1-M0}{Va} \quad \text{Eq.14}$$

$$MLVSS = \frac{M1-M2}{Va} \quad \text{Eq. 15}$$

Onde:

SST – sólidos suspensos totais (mg/L);

SSV – sólidos suspensos voláteis (mg/L);

M0 – massa do cadinho com filtro calcinado (mg);

M1 – massa do cadinho com filtro após 105°C (mg);

M2 – massa do cadinho com filtro após 500±50°C (mg);

Va – volume de amostra (L).

3.5.2. Teste de Sedimentabilidade

O teste de sedimentabilidade (V30) tem como objetivo avaliar as características de sedimentabilidade das lamas formadas no reator biológico. Para tal coloca-se um volume de amostra de licor misto rigorosamente medido a sedimentar numa proveta graduada ou cone Imhoff durante 30 minutos, anotando-se o volume ocupado por estas no volume total (Metcalf e Eddy, 2003). Este teste é utilizado nos reatores SBR para determinar quando é necessário remover lamas do reator, uma vez que uma elevada

quantidade de lamas ativadas no SBR (por exemplo. 800 mL/L) pode levar à saída de lamas durante a fase de descarga, e consequente contaminação do efluente tratado. Segundo Metcalf e Eddy (2003), o V30 deve ser inferior a 200 mL/L para assegurar a eficiência do reator biológico.

O valor de V30 determina-se pela Equação 16.

$$V30 \left(\frac{mL}{L} \right) = \frac{VL \left(\frac{mL}{L} \right) \times 1000 \left(\frac{mL}{L} \right)}{Va \left(\frac{mL}{L} \right)} \quad \text{Eq.16}$$

Onde:

VL = Volume de lamas sedimentadas após 30 minutos (mL);

Va = Volume de amostra de licor misto (mL).

3.5.3. Índice Volumétrico de Lamas (IVL)

O índice volumétrico de lamas (IVL) é utilizado para avaliar as características de sedimentação das lamas ativadas do licor misto, e resulta da divisão do valor do teste de sedimentabilidade pelo teor de sólidos suspensos do licor misto (MLSS, mg/L) (Gerardi, 2002), (Equação 17), podendo variar entre 30 e 400 mg/L (Janczukowicz *et al.*, 2000). Segundo Metcalf e Eddy (2003), o IVL permite classificar as lamas ativadas em diferentes categorias, designadamente: < 80 mL/g qualidade sedimentação e compactação excelente; 80-150 mL/g qualidade sedimentação e compactação moderada; > 150 mL/g qualidade sedimentação e compactação fraca.

$$IVL \left(\frac{mL}{g} \right) = \frac{V30 \left(\frac{mL}{L} \right) \times 1000 \left(\frac{mg}{g} \right)}{MLSS \left(\frac{mg}{L} \right)} \quad \text{Eq. 17}$$

Onde,

V30 = Resultado do Teste de sedimentabilidade (mL/L);

MLSS = Sólidos Suspensos do Licor Misto (mg/L).

3.5.4. Índice biótico de lamas (IBL) e qualidade do tratamento biológico aeróbio

A determinação do Índice Biótico de Lamas (IBL), e a utilização da classificação proposta por Madoni (2004), permitem aferir da qualidade das lamas ativadas aeróbias e do grau de tratamento associado. Este método consiste na avaliação da evolução da comunidade protozoária e da performance do reator biológico, atribuindo-lhe um valor numérico através do cálculo do valor de Índice Biótico de Lamas (IBL), tendo em consideração a comunidade de protozoários dominante nas lamas ativadas (Tabela 7).

Tabela 7 Cálculo do Índice Biótico de Lamas (IBL, com S – nº de unidades taxonómicas, excluindo os flagelados e F – nº pequenos flagelados).

Grupo	Densidade (ind/L)	S>10		8≤S≤10		5≤S≤7		S<5	
		F<1	10<F<10	F<1	10<F<10	F<1	10<F<10	F<1	10<F<10
Dominante		0	0	0	0	0	0	0	0
Ciliado	≥10 ⁶	10	8	9	7	8	6	7	5
Móvel de Fundo + Sésseis* e ou Amibas com Teca	<10 ⁶	9	7	8	6	7	5	6	4
Ciliado	≥10 ⁶	9	7	8	6	7	5	5	4
Sésseis* > 80%	<10 ⁶	8	6	7	5	6	4	4	3
Opercularia spp.	≥10 ⁶	7	5	6	4	5	3	3	2
Vorticella	≥10 ⁶	6	4	5	3	4	2	2	1
microstoma e	<10 ⁶	5	3	4	2	3	1	2	0
Ciliados nadadores	≥10 ⁶	5	3	4	2	3	1	2	0
Peq.	<10 ⁶	4	2	3	1	2	0	1	0
Flagelados	≥10 ⁶		4		3		2		1
(>100%)	<10 ⁶		3		2		1		0

*Opercularia spp. e Vorticella microstoma não dominantes.

Fonte: Madoni, 2004

O valor de IBL obtido é convertido em classes que determinam a eficiência de tratamento do reator biológico, de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8. Classificação do tratamento biológico de acordo com o valor de IBL.

IBL	Classe	Avaliação
8 – 10	I	Lamas bem colonizadas e estáveis; atividade biológica excelente; e elevada performance (eficiência de remoção).
6 – 7	II	Lamas bem colonizadas e estáveis; atividade quase ótima; e eficiência de remoção moderada.
4 – 5	III	Atividade biológica insuficiente; e eficiência de remoção medíocre.
0 – 3	IV	Atividade biológica muito baixa; e eficiência de remoção baixa.

Fonte: Madoni, 2004

Para a determinação do IBL procedeu-se nas semanas 4, 5, 7, 10, 12, 14, 18 e 28 à identificação dos protozoários existentes nas lamas ativadas dos reatores aeróbios e posterior contagem.

- **Identificação dos protozoários**

Procedeu-se à identificação dos protozoários dominantes existentes nas lamas ativadas aeróbias realizando dois “screenings”, ao microscópio Motic BA210 na ampliação 100X, de uma gota de 50 µL de licor misto (lamas recolhidas em arejamento), colocada numa lâmina de vidro e coberta com uma lamela de 24x24 mm.

- **Contagem**

Após a identificação dos protozoários procedeu-se à contagem dos indivíduos das comunidades existentes, em triplicado, na ampliação de 100X, de uma gota de 25 µL de licor misto arejado colocado numa lâmina de vidro coberta com uma lamela de 18x18 mm.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os principais resultados e discussão, relativos ao estudo da performance de reatores descontínuos sequenciais aeróbios e anaeróbios no tratamento de efluente proveniente do fluxo de saída da ETAR química pertencente a uma empresa sediada em Guareña, Badajoz, Espanha.

4.1. Reatores Aeróbios

Os reatores descontínuos sequenciais aeróbios foram monitorizados durante 31 semanas e operaram em ciclos de 24 horas. Num reator recorreu-se à bioaugmentação, uma ferramenta biotecnológica que tem como objetivo melhorar a performance da oxidação biológica, designando-o por Bio_SBR. O reator sem bioaugmentação denominou-se por SBR. Os resultados apresentados sobre a evolução da qualidade do efluente tratado e das lamas ativadas correspondem às concentrações médias semanais, eficiências de remoção dos reatores e respetivos desvios padrão, obtidas através das medições diárias de acordo com o descrito no subcapítulo 3.3 “Plano de Monitorização dos Reatores Biológicos” (página 39).

4.1.1. Evolução da Qualidade do Efluente Tratado

4.1.1.1. Carência Química de Oxigénio

A evolução da concentração média semanal de carência química de oxigénio (CQO) no efluente tratado pelos reatores aeróbios SBR e Bio_SBR, e a eficiência de remoção conseguida ao longo do período de monitorização para os diferentes TRH testados, encontra-se na Figura 15.

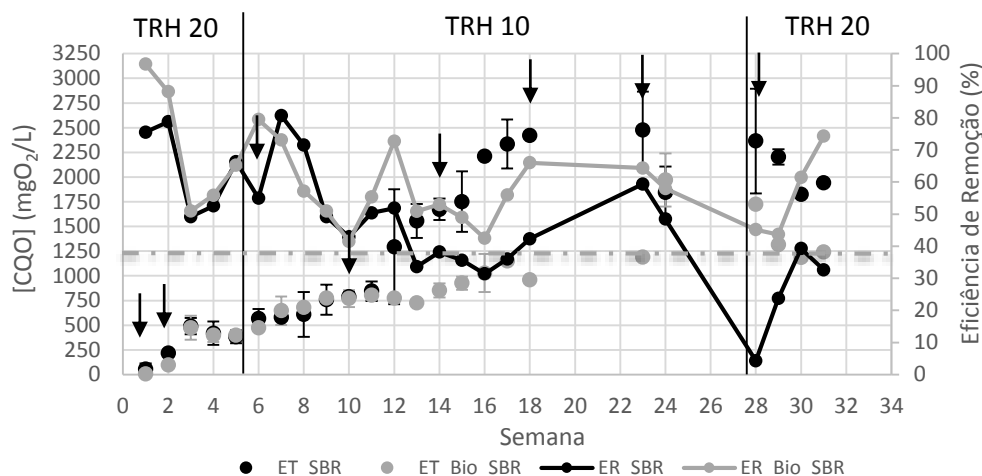


Figura 15 Evolução das médias semanais ($n = 110$) da concentração de CQO no efluente Industrial tratado (ET) pelos reatores SBR e Bio_SBR, em função do TRH aplicado, e eficiências de remoção obtidas em cada reator. A linha a tracejado representa o VLE-coletor municipal, imposto pela legislação local. As setas correspondem aos dias em que realizou a bioaumentação no Bio_SBR.

Analisando a figura constata-se que a diminuição do tempo de retenção hidráulico (TRH) de 20 para 10 dias conduziu ao decréscimo da eficiência de remoção nos dois reatores biológicos aeróbios, e consequente aumento da concentração de CQO no efluente tratado. Contudo, no reator sem bioaumentação (“SBR”) este fenómeno foi mais acentuado (mais 7% de diminuição, face ao reator com bioaumentação). Verifica-se ainda que a performance dos reatores biológicos se mantem constante a partir da 3ª semana de monitorização, atingindo o estado estacionário com TRH de 20 dias na 4ª semana. A partir da 6ª semana a diminuição do TRH para 10 dias conduziu à diminuição gradual da performance dos reatores biológicos até à 24ª semana, de 64,5 para 48,4% de rendimento no SBR e de 71,4 para 58% no reator com bioaumentação, portanto, esta alteração teve maior incidência no SBR, como referido anteriormente. Com o aumento do TRH para 20 dias na 27ª semana o Bio_SBR manteve o seu desempenho apresentando uma remoção de 56,1% de NT. O SBR manteve a tendência descendente passando de 48,4 para 25% de eficiência de remoção de CQO. No Bio_SBR denota-se que a adição do consórcio microbiano EU50 nas semanas 1, 2, 6, 10, 14, 18, 23 e 28, promoveu a diminuição da concentração de CQO no efluente tratado no Bio_SBR, quando comparado com os valores obtidos no efluente tratado pelo SBR nas semanas referidas.

Relativamente à concentração de CQO no efluente tratado pelo SBR ao longo do período de monitorização nota-se que até à 5ª semana, com o TRH de 20 dias,

apresentou em média $312 \pm 66 \text{ mgO}_2/\text{L}$, variando entre 54 e $490 \text{ mgO}_2/\text{L}$; da 6ª até à 24ª semana, com a diminuição do TRH para 10 dias, a concentração aumentou gradualmente de 567 até $2475 \text{ mgO}_2/\text{L}$; a partir da 27ª semana o aumento do TRH para 20 dias conduziu à diminuição de 2365 para $1825 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (ou seja, 15%). O efluente tratado pelo Bio_SBR apresentou em média uma concentração de $275 \pm 42 \text{ mgO}_2/\text{L}$ até à 5ª semana, com o TRH de 20 dias, variando entre 7 e $474 \text{ mgO}_2/\text{L}$; da 6ª até à 23ª semana a diminuição do TRH para 10 dias desencadeou o aumento da concentração de 473 para $1190 \text{ mgO}_2/\text{L}$ mantendo-se, contudo, ainda abaixo do VLE imposto pela legislação local; na 24ª semana ocorreu o aumento da concentração para $1970 \text{ mgO}_2/\text{L}$, superando o VLE; a partir da 27ª semana, com o aumento do TRH para 20 dias, a concentração diminui gradualmente de 1725 para $1185 \text{ mgO}_2/\text{L}$, voltando a enquadrar-se no VLE.

Apesar dos dois reatores em estudo serem alimentados, durante a fase de enchimento pelo mesmo efluente proveniente da ETARI, o Bio_SBR não mostrou o comportamento do SBR, o que indica que adição do consórcio microbiano teve um efeito positivo no aumento da estabilidade do microbiota do reator face aos aumentos de carga orgânica. Estes resultados enquadram-se no descrito por Li *et al.* (2013), que referem que a bioaugmentação protege as comunidades microbianas contra efeitos adversos, aumenta a taxa de degradação e encurta o tempo de start-up do reator.

No estudo desenvolvido por Aloiu *et al.* (2009), abordando o tratamento de efluente proveniente de uma empresa de cosméticos com $11423 \pm 46 \text{ mgO}_2/\text{L}$ de CQO, através a integração da oxidação química com o processo homogéneo de Fenton e a oxidação biológica com a adição da cultura *Citrobacter braakii* CTM 50600 no reator biológico, em batch de 48 h, atinge uma eficiência de remoção de 96,2%. No presente estudo, uma possível integração da ETARI com um reator biológico com bioaugmentação (Bio_SBR), a operar em ciclos de 24h e com TRH de 20 ou de 10 dias, levaria à obtenção de uma eficiência de remoção média de 71,4 e 58%, respetivamente.

Conforme referido anteriormente, um dos objetivos do presente trabalho era verificar a possibilidade de utilizar reatores SBR após um tratamento químico do efluente industrial de modo a conseguir, de acordo com a legislação local, atingir o valor limite de emissão (VLE) de CQO para descarga em coletor municipal, que era de $1250 \text{ mgO}_2/\text{L}$. Analisando os resultados obtidos no final dos ensaios conclui-se que a concentração de CQO no efluente descarregado pelo Bio_SBR se encontra abaixo do VLE, enquanto no

reator sem bioaugmentação, os valores encontrados foram superiores aos impostos pela legislação local.

4.1.1.2. Azoto Total

A Figura 16 descreve a evolução da concentração de azoto total no efluente industrial tratado (ET) pelos reatores SBR e Bio_SBR, bem como a eficiência de remoção conseguida ao longo do tempo de monitorização.

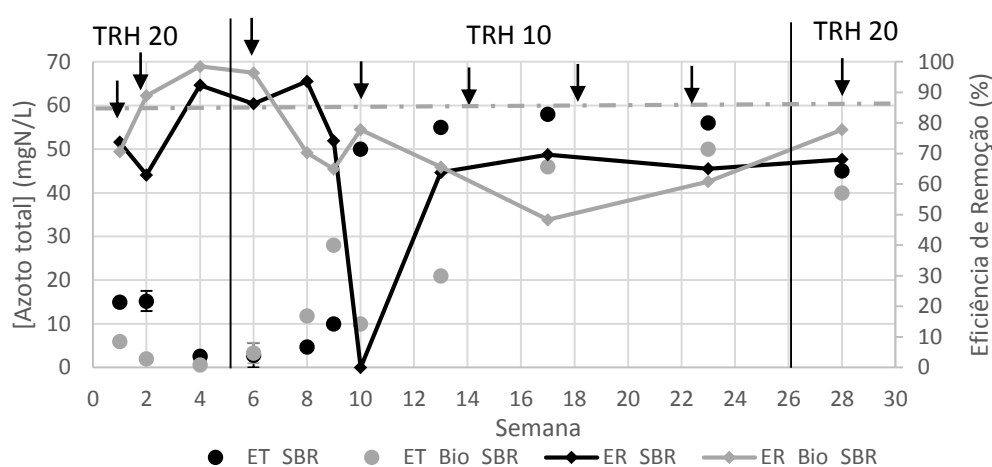


Figura 16. Evolução das médias semanais ($n=55$) da concentração de Azoto Total no efluente tratado (ET) pelos reatores SBR e Bio_SBR, em função do TRH, e as eficiências de remoção obtidas em cada reator. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local. As setas correspondem aos dias em que realizou a bioaugmentação no Bio_SBR.

Observa-se na figura que o SBR até à 5ª semana, com o TRH de 20 dias, produziu um efluente tratado com uma média 11 ± 1 mg N/L, variando entre 2,6 e 15,2 mg N/L, e removendo em média 76,35% da concentração de azoto total (NT) existente no efluente de entrada (que era em média de 68 mg N/L). Com a diminuição do THR para 10 dias, da 6ª até à 24ª semana, o teor de NT no efluente tratado (ET) aumentou gradualmente de 2,8 até 58 mg N/L, mantendo-se uma concentração média de $33,8 \pm 0,4$ mg N/L, e a eficiência de remoção média do reator diminuiu para 64,6%. Na 28ª semana verifica-se uma pequena diminuição da concentração de NT de 58 mg N/L para 45 mg N/L, provavelmente devido ao aumento do TRH para 20 dias.

No Bio_SBR verifica-se inicialmente, com o TRH de 20 dias, que a concentração de NT do ET oscilou entre 0,6 e 5,0 mgN/L, conferindo ao reator uma eficiência de remoção média de 85,9%. A diminuição do TRH para 10 dias, entre a 6ª e a 24ª semana, desencadeou o aumento progressivo da concentração de NT de 3,4 para 50,0 mg N/L,

e, consequentemente, a diminuição da performance de remoção do reator para 69,2%. Com o aumento do TRH para 20 dias, na 28ª semana, constata-se uma pequena diminuição da concentração de NT de 50 mg N/L para 48 mg N/L na 28ª semana.

No estudo desenvolvido por Aloiu *et al.* (2009), referido anteriormente, os autores obtiveram uma eficiência de remoção média de 69% do teor de NT existente no efluente bruto (113 ± 7 mg/L). No presente estudo, uma possível integração da ETARI com o reator com bioaugmentação permitiria remover em média 85,98 e 69,1% da concentração de NT existente no efluente, quando o Bio_SBR operou com o TRH a 20 e 10 dias, respetivamente.

À semelhança do ocorrido para a remoção de CQO, os resultados obtidos mostram que a adição do consórcio EU50 contraria a tendência de aumento da concentração de NT exibida pelo efluente tratado no SBR, especialmente quando o TRH é alterado para 10 dias, uma vez que na 10ª e 13ª semana é visível que a adição de EU30 diminuiu substancialmente o teor de NT no ET pelo Bio_SBR.

Como expectável, a diminuição do TRH para 10 dias, e consequente aumento de carga orgânica volumétrica nos reatores biológicos aeróbios sob estudo, desencadeou a diminuição da qualidade dos efluentes tratados quanto ao teor em azoto total. Contudo, segundo a legislação local para descarga em coletor municipal, o valor limite de emissão de NT é de 60 mg/L, e, sendo assim, os dois reatores produziram o efluente tratado com concentrações de NT inferiores ao imposto por lei, ao longo do período de monitorização.

Para otimizar a remoção de azoto total dentro dos reatores seria necessário promover diferentes condições de oxidação durante a fase de reação, uma vez que, as bactérias nitrificantes são aeróbias estritas ($OD > 2$ mgO₂/L) e as bactérias desnitrificantes necessitam de condições anóxicas (OD próximo de zero mgO₂/L) para se desenvolverem (Gerardi, 2010).

Contudo, como a concentração inicial de azoto total no efluente industrial era próxima do VLE, optou-se por manter a concentração de OD superior a 2 mgO₂/L, durante a fase de reação, para estimular o desenvolvimento dos microrganismos heterotróficos, responsáveis pela remoção da matéria orgânica disponível no efluente tratado quimicamente pela ETARI. Sendo assim, a remoção de azoto total nos reatores deverá ter ocorrido porque o nitrato formado por nitrificação do azoto amoniacal, durante a fase

de reação, foi convertido durante a fase de decantação em azoto gasoso pela ação as bactérias desnitrificantes (Greenway, 2006).

4.1.1.3. Fósforo Total

A evolução da concentração de fósforo total no efluente industrial tratado pelos reatores aeróbios SBR e Bio_SBR, em função do TRH, e a eficiência de remoção apresentada pelos reatores ao longo do período de monitorização encontra-se descrita na Figura 17.

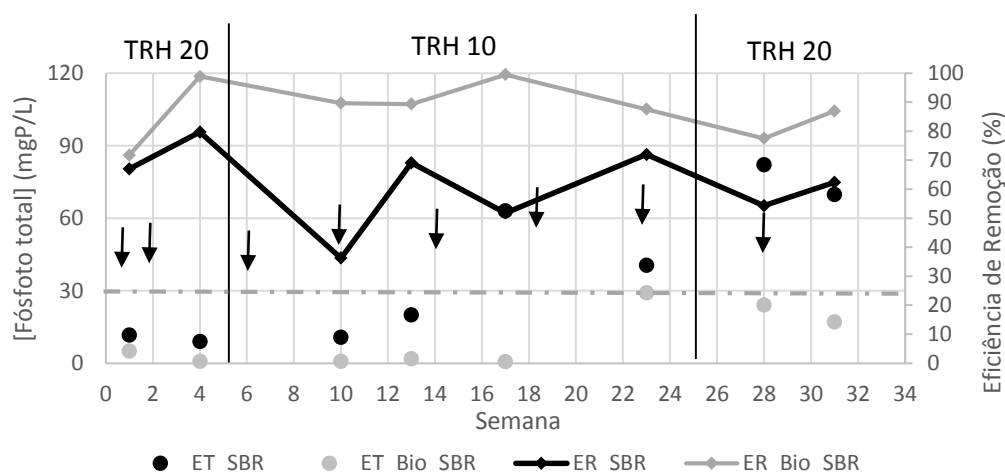


Figura 17. Evolução das médias semanais (n=40) da concentração de Fósforo Total no efluente tratado (ET) pelos reatores SBR e Bio_SBR, em função do TRH, e eficiências de remoção obtidas em cada reator. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local. As setas correspondem aos dias em que realizou a bioaugmentação no Bio_SBR

Relativamente à evolução do fósforo total (PT), verifica-se pela análise da figura que o SBR, até à 5ª semana, com o TRH de 20 dias, revelou uma eficiência de remoção média de 80% e a concentração de PT no efluente tratado variou entre 9 e 12 mg P/L, apresentando um teor médio de $10,3 \pm 1.8$ mg P/L. Entre a 6ª e a 24ª semana, procedeu-se à diminuição do TRH para 10 dias e o rendimento do reator decaiu para 74,2%, produzindo um efluente com $28,6 \pm 2.7$ mg P/L em média. A partir da 27ª semana, apesar do aumento do TRH para 20 dias, o reator manteve a tendência descendente na eficiência de remoção de PT (70,1% em média), e o efluente tratado manteve-se em média com $75,9 \pm 8.8$ mg P/L.

O Bio_SBR nas primeiras seis semanas, com o TRH de 20 dias, removeu em média 85% da concentração de PT existente no efluente tratado quimicamente pela ETARI (71 mg P/L), obtendo no efluente tratado um teor médio de $2,9 \pm 3$ mg P/L (variando entre

0,8 e 5,0 mg P/L). Com a diminuição do TRH para 10 dias, entre a 6ª e 24ª semana, verificou-se o aumento da concentração média de PT no efluente tratado para $7,8 \pm 14.2$ mg P/L, contudo, a performance do reator manteve-se elevada face ao aumento da concentração de entrada (91,5%). À semelhança do que ocorreu no SBR, apesar do aumento do TRH para 20 dias, a partir da 27ª semana, a concentração de PT no efluente tratado aumentou para $20,6 \pm 5$ mg P/L (em média), e a eficiência de remoção média decaiu um pouco, atingindo 82,2%.

À semelhança do ocorrido na evolução da concentração de CQO e NT no efluente tratado pelos reatores biológicos sob estudo, constata-se que o Bio_SBR apresentou maior eficiência de remoção de PT do que o SBR, em média mais 14% ao longo do período de monitorização, independentemente do TRH.

A legislação local para descarga em coletor Municipal obriga a um VLE de 30 mg P/L. Isto significa que o ET do Bio_SBR se encontrou abaixo do VLE ao longo de todo o tempo de monitorização, enquanto o ET do SBR apresentou concentrações de P total acima do VLE imposto pela legislação local a partir da 17ª semana, com o TRH de 20 dias, mantendo esta tendência até o final do período de monitorização.

4.1.2. Monitorização da Evolução da Qualidade das Lamas Ativadas

4.1.2.1. Sólidos Suspensos do Licor Misto

As Figuras 18 e 19 descrevem a evolução semanal da concentração de sólidos suspensos totais (MLSS) e voláteis do licor misto (MLVSS), observados nos dois reatores estudados, em função do TRH aplicado.

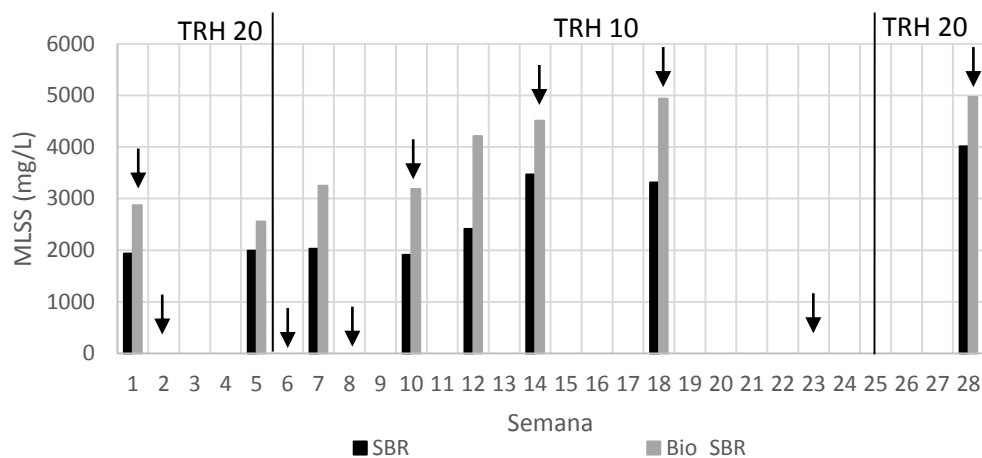


Figura 18 Evolução semanal da concentração de sólidos no licor misto (MLSS) nos reatores SBR e Bio_SBR em função do TRH estudado. As setas correspondem aos dias em que realizou a bioaumentação no Bio_SBR.

Analisando a figura 18, constata-se que, entre a 1ª e a 5ª semana, a concentração de MLSS variou entre 1932 e 1990 mg/L no SBR e 2870 e 2550 mg/L no Bio_SBR, com TRH de 20 dias. Entre a 6ª e a 24ª semana os reatores, a operarem com TRH de 10 dias, apresentaram o aumento gradual de MLSS de 2025 para 3310 mg/L no caso do SBR, e de 3250 para 4940 mg/L no Bio_SBR. Na 28ª semana, com a alteração do THR para 20 dias na 27ª semana, os reatores SBR e Bio_SBR continham 4010 e 4970 mg/L de MLSS, respetivamente. Sendo assim, conclui-se que a concentração de MLSS aumentou gradualmente ao longo do período de monitorização nos dois reatores.

Os MLSS são constituídos por biomassa (MLVSS), sólidos suspensos voláteis não biodegradáveis (nbVSS) e sólidos suspensos totais inorgânicos inertes (iTSS), provenientes das águas residuais e da atividade microbiana que ocorre nos reatores biológicos (crescimento e lise celular) (Metcalf e Eddy, 2003). Portanto, sabendo que a água residual tratada pelos reatores sob estudo era a mesma, pode atribuir-se a maior quantidade de MLSS no Bio_SBR à bioaumentação.

Segundo Gerardi (2010), um reator descontínuo sequencial bem dimensionado deve possuir entre 2000 e 3000 mg/L de MLSS; por outro lado, Metcalf e Eddy (2003) consideram que 4000 mg/L de MLSS não prejudicam o rendimento de um reator biológico. Sendo assim, conclui-se que a evolução da concentração de MLSS no SBR, ao longo do período de monitorização, se manteve dentro da gama ideal (2632 mg/L em média), enquanto no Bio_SBR na 12ª semana o valor recomendando foi ultrapassado. O restabelecimento do valor de referência no Bio_SBR poderia ser realizado através da

remoção de lamas; contudo, como um dos objetivos deste estudo era verificar a influência da bioaugmentação sob todos os aspetos do reator biológico (nomeadamente a produção de lamas), comparativamente ao reator sem bioaugmentação, optou-se por não remover lamas.

A evolução da concentração de MLVSS (Figura 19) apresentou a mesma tendência crescente do teor MLSS, o que indica desenvolvimento efetivo da biomassa nos dois reatores biológicos aeróbios ao longo do tempo de monitorização, apesar da baixa biodegradabilidade de efluente tratado quimicamente pela ETAR (índice de biodegradabilidade de 0,17).

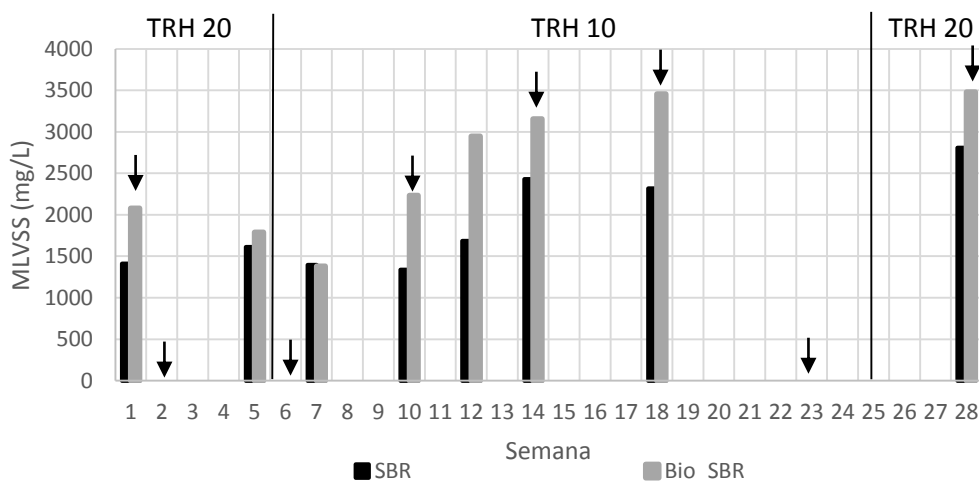


Figura 19 Evolução semanal da concentração de MLVSS nos reatores SBR e Bio_SBR de acordo com os TRH estudados. As setas correspondem aos dias em que realizou a bioaugmentação no Bio_SBR.

Com efeito, entre a 1ª e a 5ª semana os reatores operavam com TRH de 20 dias e a concentração de MLVSS oscilou entre 1410 e 1610 mg/L no SBR e entre 2080 e 1789 mg/L no Bio_SBR. Da 5ª para a 7ª semana, verificou-se a diminuição do teor de MLVSS nos reatores de 1610 para 1395 mg/L no SBR e de 1789 para 1380 mg/L no Bio_SBR, e que coincide com a diminuição do TRH para 10 dias, o que indica que o aumento da carga orgânica surtiu efeitos adversos sob a comunidade microbiana. Após a 10ª semana de monitorização a quantidade de MLVSS aumentou gradualmente nos dois reatores a operarem com TRH de 10 dias, sugerindo que a comunidade microbiana se adaptou ao efluente sob estudo e começou a proliferar. Na semana 27ª alterou-se o TRH para 20 dias, e na 28ª semana os reatores mantinham a tendência crescente de MLVSS, contendo 2807 mg/L no SBR e 3479 mg/L no Bio_SBR.

Como expectável, nas semanas em que se procedeu à bioaumentação do Bio_SBR a concentração de MLVSS aumentou substancialmente. A concentração de MLVSS no Bio_SBR foi de forma geral superior à determinada no SBR, com a exceção da 7ª semana, que corresponde à diminuição do TRH para 10 dias.

4.1.2.2. Teste de Sedimentabilidade

A Figura 20 descreve a evolução do volume de lamas ativadas sedimentadas em 30 minutos para os reatores sob estudo, ao longo do período de monitorização, e sob regimes hidráulicos diferentes.

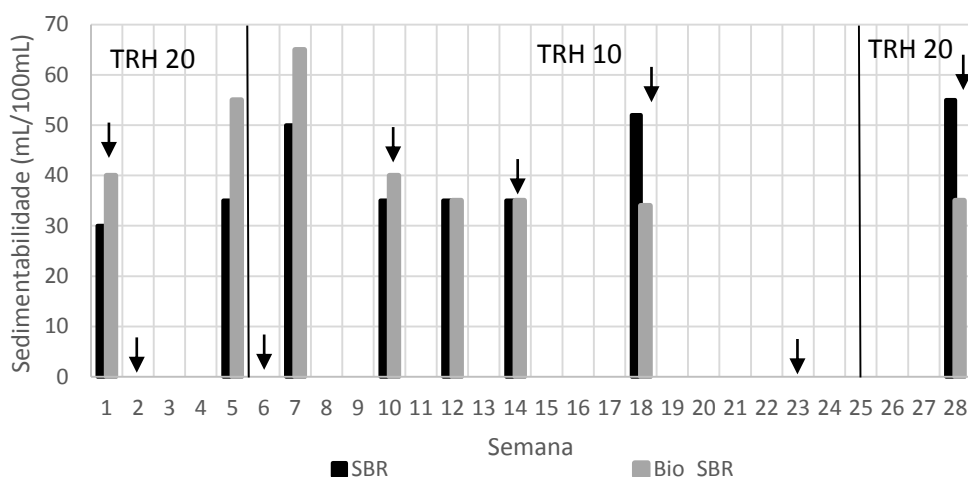


Figura 20 Evolução semanal do volume de lamas sedimentadas em 30 minutos nos reatores SBR e Bio_SBR em função do tempo de retenção hidráulico aplicado. As setas correspondem aos dias em que realizou a bioaumentação no Bio_SBR.

O teste de sedimentabilidade em 30 minutos é um ensaio expedito, que permite perceber como será o comportamento das lamas ativadas durante a fase de decantação nos reatores descontínuos sequenciais, uma vez que oferece informações sobre as características das lamas, nomeadamente, tonalidade e espessura dos flocos, bem o aspeto do sobrenadante que se obterá durante a fase de descarga (Meireles, 2011).

Denota-se pela análise da figura que, até à 5ª semana, o volume de lamas sedimentadas em 30 minutos, nos reatores biológicos com TRH de 20 dias, aumenta de 30 para 35 mL/100mL no SBR e de 40 para 55 mL/100mL no Bio_SBR. Da 7ª para a 10ª semana de monitorização verifica-se a diminuição do volume de lamas de sedimentadas de 50 para 35 mL/100mL no SBR e de 65 para 40 mL/100mL no Bio_SBR (TRH de 10 dias). No SBR observa-se o aumento do volume de lamas sedimentadas na 18ª semana (TRH 10 dias) para 52 mL/100mL e na 28ª semana (TRH 20 dias) para 55 mL/100mL. Por

outro lado, no Bio_SBR o volume de lamas sedimentadas manteve-se estável com 35 mL/100mL desde a 10ª semana e até terminar o tempo de monitorização, independentemente da alteração do TRH de 10 para 20 dias na 24ª semana.

Segundo Aquaflow (2006), o valor recomendado para o teste de sedimentação é < 200 mL/L para os efluentes domésticos. Sendo assim, assumindo que o volume ótimo de lamas sedimentadas em 30 minutos, num volume total de 100 mL de licor misto, seria de 20 mL/100 mL, conclui-se que os reatores biológicos sob estudo apresentam lamas com dificuldade de sedimentação em 30 minutos. Contudo, neste estudo verificou-se que, apesar do volume de lamas sedimentadas ao longo do período de monitorização ser superior a 20 mL/100mL, a qualidade não ótima das lamas não prejudicou a qualidade do efluente descarregado (Figura 21). Também o Bio SBR apresentou uma biomassa com flocos mais densos e estáveis face a mudanças na operação quanto comparado com o SBR.

De acordo com a experiência comprovada da Adventech Lda no tratamento de águas residuais industriais em reatores descontínuos sequenciais, um valor até 400 mL/L de lamas sedimentadas em 30 minutos não prejudica a qualidade do efluente tratado (isto no procedimento de V30 correto, ou seja, com a sedimentação de um volume de 1L de licor misto durante 30 minutos em cone Imhoff de 1L).

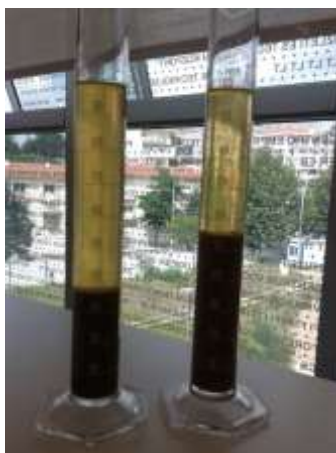


Figura 21. Teste de sedimentação realizado na 18ª semana. Da esquerda para a direita amostras de licor misto recolhidas nos Bio_SBR e SBR, respetivamente.

4.1.2.3. Índice Volumétrico de Lamas

Assumindo que não há variação nas características do processo de sedimentação devido ao fato de ter sido avaliada a sedimentabilidade num volume de amostra de licor misto de 100 mL e não de 1L (ver ponto anterior), converteu-se o valor encontrado para mL/L, valor este que foi usado para calcular o Índice Volumétrico de Lamas (IVL).

A evolução do Índice Volumétrico de Lamas (IVL) nos reatores SBR e Bio_SBR ao longo do tempo de monitorização, e de acordo com a variação nos TRH estudada, é dada pela Figura 22.

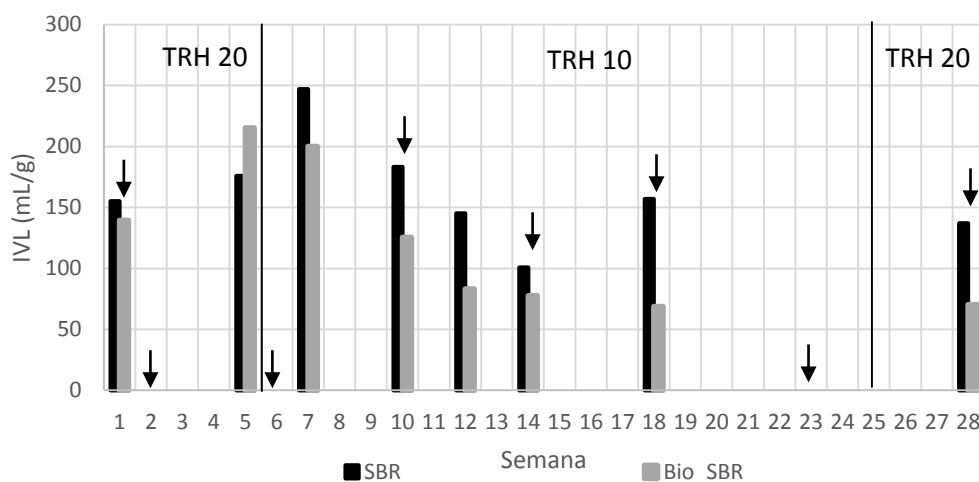


Figura 22. Evolução do índice volumétrico de lamas (IVL) nos reatores SBR e Bio_SBR, em função do TRH aplicado. As linhas a tracejado preto e cinzento indicam os valores de IVL com qualidade de sedimentação e compactação das lamas ativadas excelente e fraca, respetivamente. As setas correspondem aos dias em que realizou a bioaugmentação no Bio_SBR.

Analisando a Figura 22, constata-se que a qualidade de sedimentação e compactação das lamas nos reatores biológicos com TRH de 20 dias se deteriora da 1ª para a 5ª semana como mostra o aumento do IVL de 155 para 176 mL/g no SBR e de 139 para 215 mL/g no Bio_SBR. Esta tendência manteve-se após a alteração do TRH para 10 dias, até à 10ª semana. Segundo Kushwaha *et al.* (2013) o IVL superior a 200 indica problemas de *bulking*; contudo, não se verificou a existência de lamas na superfície do sobrenadante do Bio_SBR durante a fase de decantação, nem no efluente tratado durante a descarga, e também não se observou a existência de bactérias filamentosas em excesso na visualização microscópica das lamas ativadas.

De acordo com Brault *et al.* (2011), o valor de IVL a partir do qual se verificam fenómenos de *bulking* filamentoso varia com a configuração do reator biológico, dependendo do

desempenho e do modelo do equipamento de decantação secundária. No caso do reator descontínuo sequencial, o IVL máximo depende das condições operacionais definidas para a fase de decantação e descarga, nomeadamente, o tempo de decantação (t_s , *settling time*) e do nível de descarga.

A partir da 10ª semana observa-se uma tendência descendente no Bio_SBR, mantendo-se o IVL com valores inferiores a 80 mg/L até o final do período de monitorização, independentemente da alteração do TRH para 20 dias. Ou seja, as lamas apresentaram qualidade de sedimentação e compactação excelente, contribuindo para a obtenção de um efluente tratado livre de sólidos em suspensão.

O SBR com TRH de 10 dias acompanhou a tendência do Bio_SBR diminuindo o IVL para 145 mL/g na 14ª semana. Na 18ª semana verifica-se um pequeno aumento do IVL para 157 mL/g, que diminui para 137 mL/g na 28ª semana quando o SBR começou a operar com TRH de 20 dias.

Comparando a evolução do IVL nos dois reatores sob estudo, constata-se que a bioaugmentação conferiu às lamas ativadas maior estabilidade, melhorando a capacidade de sedimentação a partir da 10ª semana de monitorização. Vários estudos apontam para os benefícios da adição de consórcios selecionados em reatores biológicos na melhoria do IVL, nomeadamente, Ivanov e Wang (2006) que, ao utilizarem *Pseudomonas veronii* F, melhoram o IVL e a formação dos flocos das lamas ativadas, devido à elevada capacidade de agregação dos microrganismos adicionados. Existem referências ao facto da influência da bioaugmentação sobre o IVL não ocorrer de imediato; com efeito, por exemplo, Boon *et al.* (2003), constataram que o IVL nos reatores com bioaugmentação só melhorou a partir do 12º dia de adição.

Desta forma, pode concluir-se que a adição do consórcio EU50 no reator biológico descontínuo sequencial é benéfica para melhorar o IVL durante o tratamento do efluente proveniente da descarga da ETAR sob estudo.

4.1.2.4. Índice Biótico de Lamas

As comunidades de protozoários podem ser utilizadas como bioindicadores da eficiência de tratamento dos reatores biológicos aeróbios, através da quantificação do Índice Biótico de Lamas (IBL) desenvolvido por Madoni em 1994. As Figuras 23 e 24 descrevem a evolução das comunidades de protozoários ciliados (nadadores,

predadores de flocos e sésseis) e do IBL calculado, para os reatores SBR e Bio_SBR, respetivamente, de acordo com os TRH aplicados.

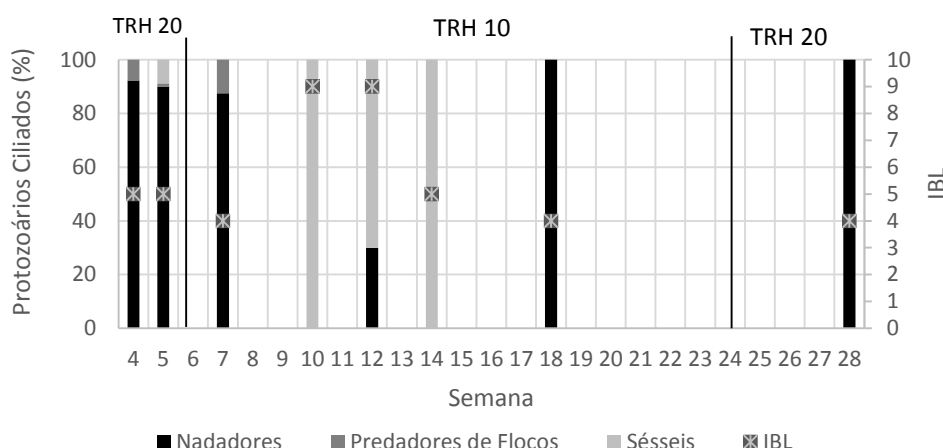


Figura 23 Evolução temporal dos protozoários ciliados e do Índice Biótico de Lamas (IBL) no reator SBR, de acordo com os TRH aplicados.

Analisando a Figura 23, relativa à evolução da comunidade de protozoários e do IBL no reator SBR, verifica-se que até à 7ª semana (início da passagem do TRH de 20 para 10 dias) a comunidade de protozoários nadadores (90%) é dominante sobre os predadores de flocos (1%) e sésseis (9%), e as lamas ativadas apresentam um IBL de 5, ou seja, de acordo com a classificação de Madoni (2004) trata-se de um reator biológico com atividade microbiana insuficiente e eficiência de remoção medíocre (Classe III, ver tabela 12), removendo em média 64,5% da CQO presente no efluente de entrada. Na 10ª semana observa-se a dominância da comunidade de protozoários de sésseis sobre os nadadores e os predadores de flocos, bem como o aumento do IBL para 9, coincidente com a diminuição do IVL de 247 mL/g para 182 mg/L, o que indica que os flocos terão mudado de características físicas, sendo mais favoráveis à vida dos sésseis, e o reator apresenta lamas bem colonizadas e estáveis, com atividade microbiana ótima e elevada eficiência de remoção (Classe I, ver tabela 12), contudo, na realidade o SBR apresentava uma eficiência de remoção medíocre, de 43%, face ao aumento da massa de CQO. Segundo Madoni (2004), os protozoários ciliados predadores de flocos têm uma relação inversamente proporcional com o IVL, ou seja, só se desenvolvem quando o IVL é menor do que 200 mL/g, o que se verificou. A partir da 14ª semana denota-se o decréscimo do IBL para 5, concordante com a dominância do *Vorticella*, e resultante do aumento da concentração de MLSS no reator de 2410 mg/L para 3470 mg/L, coincidindo com o

fato de que os protozoários sésseis surgem em elevada quantidade em reatores com elevado MLSS e IVL e baixa concentração de oxigénio dissolvido (Madoni 2004). Na 18ª semana verifica-se a diminuição do IBL para 4, devido ao desaparecimento dos protozoários sésseis e a dominância dos nadadores. A diminuição da qualidade das lamas ativadas resultou provavelmente da redução do TRH para 10 dias, e consequente aumento da carga orgânica no reator, que se pode ter tornado tóxica para as comunidades de protozoários. Na 28ª semana, apesar do aumento do TRH para 20 dias, as lamas ativadas mantinham um IBL de 5, ou seja, o reator manteve eficiência de remoção medíocre, de 25%, na eliminação de CQO e não conseguiu recuperar da aplicação de elevada carga orgânica durante 19 semanas (da 6ª até à 24ª semana).

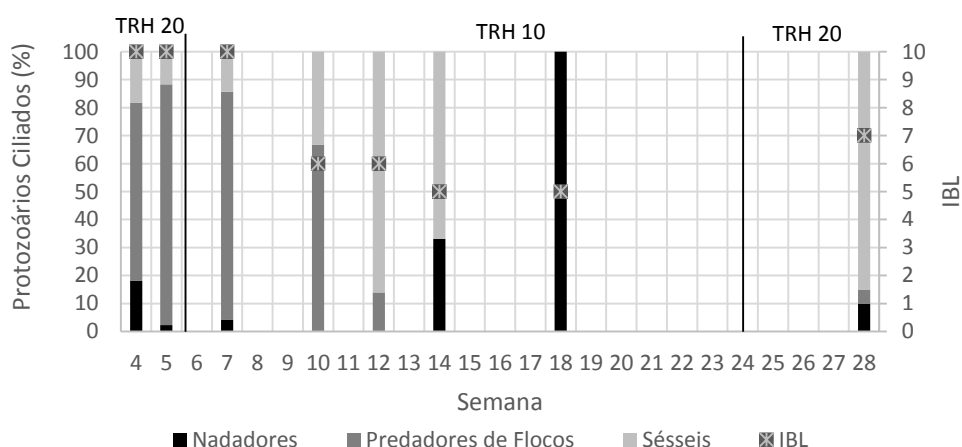


Figura 24 Evolução temporal dos protozoários ciliados e do Índice Biótico de Lamas (IBL) no reator Bio_SBR, de acordo com os TRH aplicados.

Relativamente à evolução da comunidade de protozoários e IBL no reator Bio_SBR, observa-se na Figura 24 que até à 7ª semana, com TRH de 20 dias, a comunidade de predadores de flocos (86%) dominava sobre os sésseis (12%) e os nadadores (2%) e o reator apresentava um IBL de 10, o que de acordo com a classificação estabelecida por Madoni (2004), significa que se tratava de um reator biológico com lamas estáveis e bem colonizadas, com atividade microbiana ótima e eficiência de remoção elevada (Classe I, ver tabela 12), nomeadamente de 71,4% na remoção de CQO.

Após a 10ª semana, o IBL diminuiu, atingindo o valor de 5 na 18ª semana, devido à diminuição progressiva da comunidade de predadores de flocos e sésseis, e aumento comunidade de protozoários nadadores que domina na 18ª semana. Isto pode ser o resultado da diminuição do TRH para 10 dias, e consequente aumento da concentração

de CQO no reator de 400 mgO₂/L (na 5ª semana) para os 960 mgO₂/L determinados na 18ª semana. Sendo assim, o reator apresentava até à 18ª semana atividade microbiana insuficiente e eficiência de remoção medíocre (Classe III, ver tabela 12), contudo o reator eliminava em média 58% da CQO proveniente no efluente de entrada. Na 28ª semana observa-se o aumento o IBL para 7, devido ao declínio da comunidade de protozoários nadadores (10%), o desenvolvimento de protozoários predadores de flocos (5%) e a dominância dos protozoários sésseis (85%). O aumento da TRH para 20 dias a partir da 24ª semana permitiu, então, a recuperação do reator biológico, uma vez que, na 28ª semana este apresentou lamas ativadas estáveis e bem colonizadas, atividade microbiana quase ótima e boa eficiência de remoção (Classe II, ver tabela 12), com 56% de redução de CQO. Estes resultados indicam que a utilização a introdução do consórcio EU50, mesmo que pontual, ajuda o reator biológico a recuperar mais rapidamente a sua comunidade microbiana face a fatores adversos, certamente porque, a bioaugmentação permitiu estabilizar os valores de CQO, NT e PT, bem como MLSS e IVL no reator, apesar das variações de carga orgânica promovidas pela alteração do TRH.

4.2. Reatores Anaeróbios

Os microcosmos anaeróbios foram realizados em quadruplicado para testar a influência do aumento das seguintes variáveis: massa de CQO no efluente tratado de entrada, volume de lamas utilizadas como inoculo e temperatura (tabela 10), foram incubados durante 10 dias. Ao longo do tempo de incubação procedeu-se à análise da qualidade do efluente tratado e das lamas, conforme descrito no subcapítulo 3.3 “Plano de Monitorização dos Reatores Biológicos” (página 39). Sendo assim, os resultados apresentados correspondem às concentrações e eficiências de remoção obtidas ao longo do período de tratamento, de forma a obter o perfil evolutivo de cada parâmetro em função do tempo.

4.2.1. Evolução da Qualidade do Efluente Tratado

4.2.1.1. Carência Química de Oxigénio

As concentrações de matéria orgânica avaliadas como carência química de oxigénio (CQO) obtidas no efluente tratado (ET) após os diferentes ensaios de tratamento

anaeróbio, e as respetivas eficiências de remoção, encontram-se nas Figuras 25, 26 e 27.

Relativamente à influência da diluição do efluente (i.e., concentração de CQO) sobre a eficiência de remoção de CQO dos reatores anaeróbios (Figura 25, Ensaio 1), conclui-se que, ao longo do tempo de monitorização (10 dias), a concentração de CQO no efluente tratado tende a diminuir em todos os ensaios, designadamente, de 1458 para 368 mgO_2/L no ensaio [CQO 1:10]; 2151 para 395 mgO_2/L no ensaio [CQO 1:5]; 4402 para 1266 mgO_2/L no ensaio [CQO 1:2]; e 4500 para 3000 mgO_2/L no ensaio [CQO]. Consequentemente a eficiência de remoção aumentou de 0.0 para 85,5% no ensaio [CQO 1:10]; 0.0 para 81,6% no ensaio [CQO 1:5]; 0.0 para 71,2% no ensaio [CQO 1:5]; e 0.0 para 33,3% no ensaio [CQO].

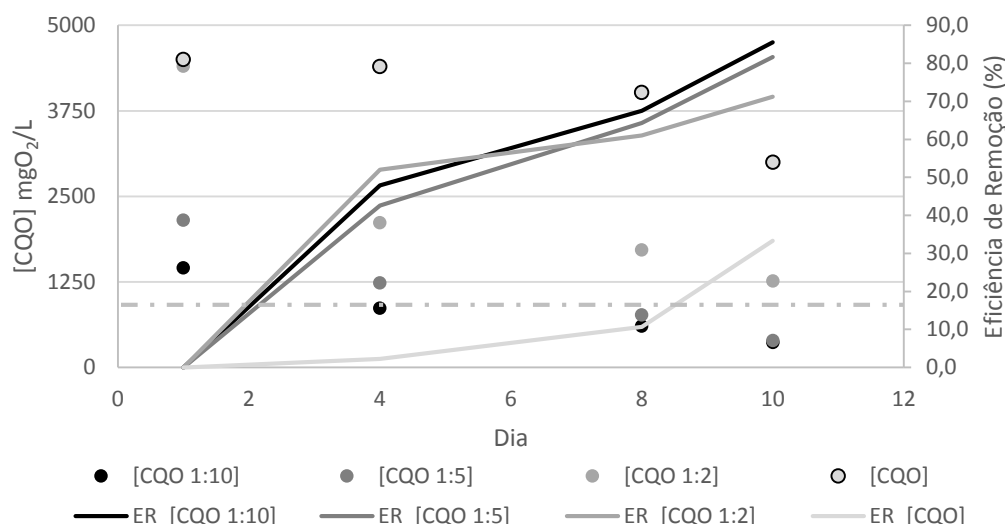


Figura 25. Valores da concentração de carência química de oxigénio no efluente tratado, e eficiência de remoção observada nos reatores anaeróbios, sob condições diferentes de carga orgânica aplicada ao reator. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.

Sendo assim, verifica-se que o aumento progressivo da massa de matéria orgânica no reator de 0,029 Kg CQO (Ensaio 1 [CQO 1:10]), para 0,043 (Ensaio 1 [1:5]), 0,088 (Ensaio 1 [1:2]) e 0,091 (Ensaio 1 [CQO s/D]) Kg CQO, conduziu ao aumento da concentração de CQO obtida no final de 10 dias de incubação de 368 para 3000 mgO_2/L e, consequentemente, à diminuição da eficiência de remoção de 85,5 para 33,3%. Portanto, nas condições ensaiadas, quanto maior a massa de matéria orgânica aplicada ao reator, menor a eficiência de remoção de CQO dos reatores anaeróbios.

Segundo Ahammad *et al.* (2014), os afluentes provenientes da indústria de produção de PHP e detergentes caracterizam-se por possuírem na sua constituição compostos como oxidantes fortes (p.e. peróxido de hidrogénio), corantes e compostos de amónia que potencialmente inibem o microbiota anaeróbio, nomeadamente, os microrganismos metanogénicos. Contudo, o pré-tratamento pelo processo de Fenton homogéneo e o aumento da diluição do afluente devem ter promovido a diminuição da concentração da matéria orgânica a tratar e, conseqüentemente, dos potenciais contaminantes, potenciando a sua biodegradação.

No que concerne à influência do volume de lamas (VL) usado como inóculo sobre a eficiência do reator anaeróbio na remoção de CQO (Figura 26, Ensaio 2), verifica-se que ao longo do período de incubação a concentração de CQO diminui, do 1º para o 10º dia, em todos os reatores, de 4576 para 3532 mgO₂/L no VL6; 4576 para 3000 mgO₂/L no VL8; 4576 para 2797 no VL10; 4576 para 2797 mgO₂/L no VL15; 4576 para 2589 mgO₂/L no VL20; e 4576 para 2663 mgO₂/L no VL25. A eficiência de remoção dos reatores aumentou gradualmente, de 0.0 para 22,8% no VL6; 0.0 para 34,4% no VL8; 0.0 para 50,6% no VL10; 0.0 para 38,9% no VL15; 0.0 para 43,4 no VL20; 0.0 para 41,8% no VL25.

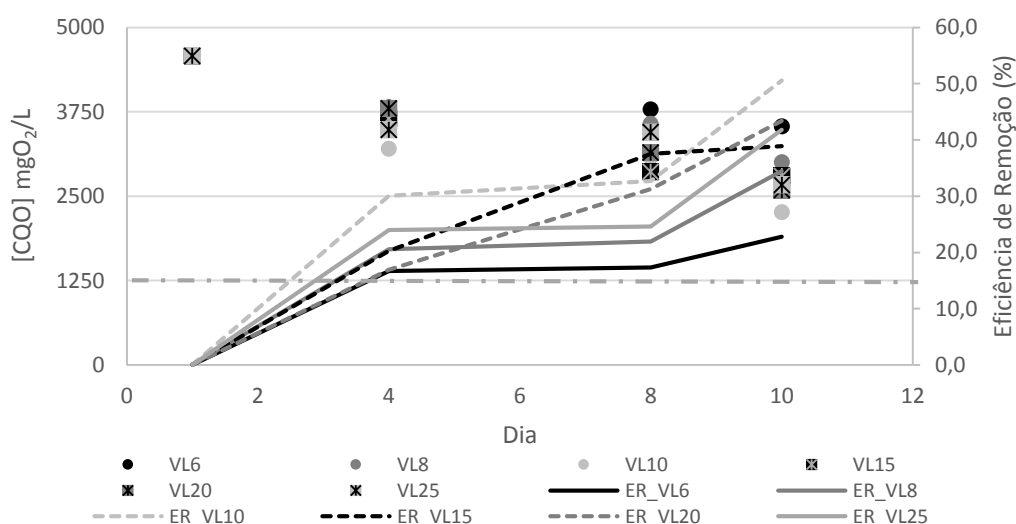


Figura 26. Valores da concentração de carência química de oxigénio no efluente tratado, e eficiência de remoção observada nos reatores anaeróbios, sob condições diferentes de volume de lamas (VL). A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.

Denota-se, ainda, que o aumento do volume de lamas usado de 6 para 10 mL conduziu à diminuição da concentração de CQO de 3532 para 2262 mgO₂/L, no final dos 10 dias,

com consequente aumento da eficiência de remoção de 22,8 para 50,6%. Contudo, o aumento do volume de lamas de 15 para 20 mL desencadeou uma pequena diminuição da concentração de CQO, de 2797 para 2663 mgO₂/L, e o aumento da eficiência de remoção de 38,9 para 41,8%. Com este ensaio pode concluir-se que o volume de inóculo de lamas em que se obteve maior remoção de CQO no afluente foi de 10 mL (ou seja, 20% do volume do reator), obtendo-se no final de 10 dias um efluente tratado com 2262 mgO₂/L, o que, mesmo assim, é um valor superior ao VLE imposto pela legislação local.

Relativamente à influência da temperatura de incubação na eficiência de remoção de CQO pelos reatores anaeróbios (Figura 27, Ensaio 3) observa-se que, ao longo dos 10 dias de incubação, esta tende a aumentar de 0.0 para 37,8% a 25°C; 0.0 para 39,6% a 35°C; e 0.0 para 50,5% a 45°C. Devido ao aumento da performance dos reatores com a temperatura, verificou-se uma diminuição da concentração de CQO em todos os reatores, do 1º para o 10º dia de monitorização, de 4576 para 2848 mgO₂/L; 4576 para 2764 mgO₂/L; e 4576 para 2266 mgO₂/L, respetivamente.

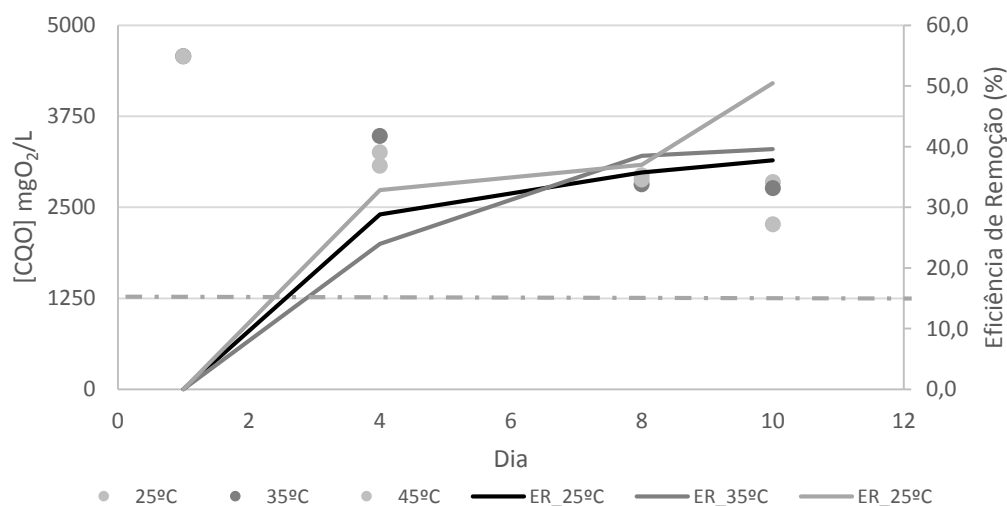


Figura 27. Valores da concentração de carência química de oxigênio no efluente tratado, e eficiência de remoção observada nos reatores anaeróbios, sob condições diferentes de temperatura de incubação (°C). A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.

Sendo assim, o aumento da temperatura de incubação de 25 para 45 °C conduziu à uma diminuição de 12,7% na concentração de CQO no efluente tratado (de 2848 para 2266 mgO₂/L), no final de 10 dias e, consequentemente, ao aumento da eficiência de remoção de 37,8 para 50,5%. De acordo com o estudo desenvolvido por Singh e

Viraraghavan (2003), a performance do reator anaeróbio UASB usado aumentou de $84 \pm 2,1$ para $87 \pm 2,5\%$ com o aumento da temperatura de 20 para 32°C . Choorit e Wisarnwan (2007), constataram o aumento da remoção de CQO de $65,7 \pm 0,32$ para $67,6 \pm 0,69\%$ após a variação da temperatura de 37 para 43°C . Os valores obtidos no presente estudo apresentam a mesma tendência referida nos dados bibliográficos

Comparando as Figuras 25, 26 e 27 constata-se, no geral, que o ensaio experimental Ensaio 1 [1:10] apresentou a maior eficiência de remoção ($85,5 \pm 19\%$) ao longo do ciclo de tratamento, obtendo-se no final de 10 dias um efluente tratado com $368 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Segundo a EPA (2005), um reator descontínuo sequencial anaeróbio apresenta geralmente uma eficiência de remoção de CQO que varia entre os 27 e os 63%. Com a exceção do Ensaio 2 [VL6], que apresentou uma eficiência de remoção no final do tempo de tratamento de 22,8%, os restantes ensaios efetuados obtiveram eficiências de remoção superiores a 27%, variando entre 30,4 e 85,5%.

A legislação local impõe um VLE para a concentração de CQO no efluente tratado de $1250 \text{ mgO}_2/\text{L}$. Sendo assim, apenas o Ensaio 1 [1:10] e o Ensaio 1 [1:5] apresentaram concentrações de CQO inferiores ao VLE (368 e $395 \text{ mgO}_2/\text{L}$, respetivamente), pelo que as condições mais adequadas para este tipo de tratamento, nas condições ensaiadas, serão massa de matéria orgânica do efluente tratado quimicamente na EPTARI inferior a $0,043 \text{ Kg CQO}$, volume de inóculo lamas aclimatizadas de 20% do volume do reator e 45°C de temperatura de operação.

4.2.1.2. Carência Bioquímica de Oxigénio

Os valores de concentração de carência bioquímica de oxigénio em 5 dias (CBO_5) observados no efluente tratado pelos reatores anaeróbios para as diferentes situações ensaiadas, e as respetivas eficiências de remoção, encontram-se nas Figuras 28, 29 e 30.

Analisando a Figura 28 (Ensaio 1), relativa à influência do teor de matéria orgânica sobre a capacidade de remoção de CBO_5 dos reatores anaeróbios, observa-se uma diminuição da concentração de CBO_5 ao longo do tempo de monitorização, variando do 1° para o 10° dia, de 100 para $20 \text{ mgO}_2/\text{L}$ no microcosmo [CQO 1:10], 176 para $3,5 \text{ mgO}_2/\text{L}$ no [CQO 1:5], 351 para $14 \text{ mgO}_2/\text{L}$ no [CQO 1:2] e 702 para $245 \text{ mgO}_2/\text{L}$ no [CQO]; consequentemente, o aumento da eficiência de remoção de CBO_5 verificado

variou de 0.0 para 79,8% no [CQO 1:10], 0.0 para 97,7% no [CQO 1:5], 0.0 para 65,0% para [CQO 1:2] e 0.0 para 65,0% no microcosmo [CQO] (efluente não diluído).

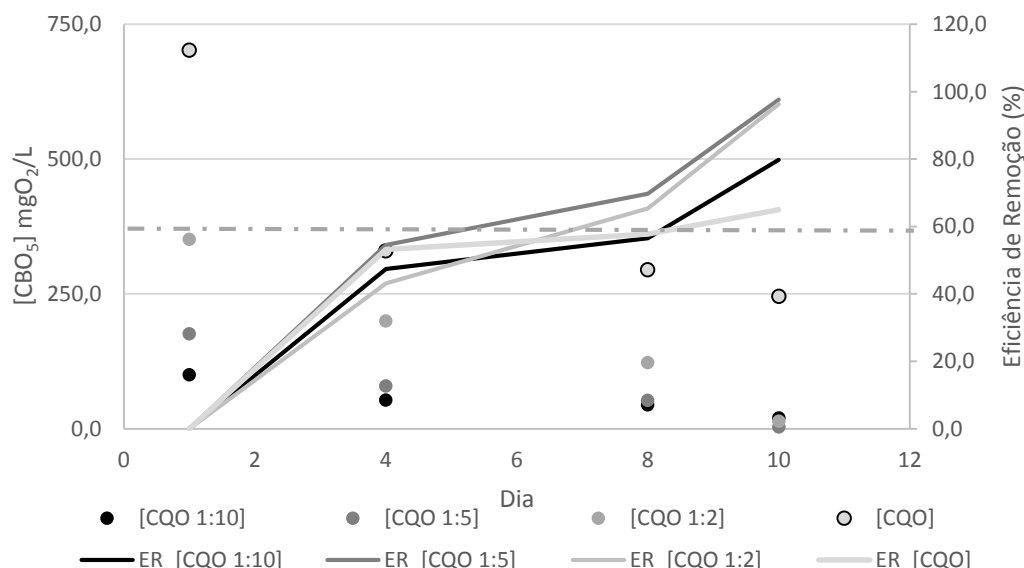


Figura 28. Valores da concentração de carência bioquímica de oxigénio no efluente tratado (ET) e eficiência de remoção observada para os reatores anaeróbios sob condições diferentes de carga aplicada. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.

Denota-se, ainda, que o aumento da concentração de matéria orgânica à entrada conduziu à diminuição da eficiência de remoção dos reatores anaeróbios a partir de uma diluição inferior a 1:2, à semelhança do ocorrido com os valores de CQO. Os ensaios realizados com o afluente pré-tratado diluído de 1:10, 1:5 e 1:2 apresentaram eficiências de remoção no 10º dia de 79,8, 97,7 e 96,3%, e um efluente tratado com concentração de CBO_5 de 2,0, 3,5 e 14,0 mgO_2/L , respetivamente. O ensaio experimental com o efluente sob estudo concentrado apresentou uma eficiência de remoção de 65%, obtendo-se um efluente com 245,7 mgO_2/L .

No que concerne ao Ensaio 2, efeito do volume de inóculo usado (VL), (figura 29) observa-se que, ao longo dos 10 dias de incubação, a concentração de CBO_5 diminuiu do 1º dia até o ultimo, de 702 para 366 mgO_2/L no VL6, 702 para 606 mgO_2/L no VL8, 702 para 414 mgO_2/L no VL10, 702 para 399 mgO_2/L no VL15, 702 para 291 mgO_2/L no VL20 e 702 para 129 no VL25. Consequentemente, a eficiência de remoção aumentou de 0,0% no 1º dia em todos os reatores, para 47,8, 38,5, 41,0, 43,2, 58,5, 81,6% no VL6, VL8, VL10, VL15, VL20 e VL25, respetivamente.

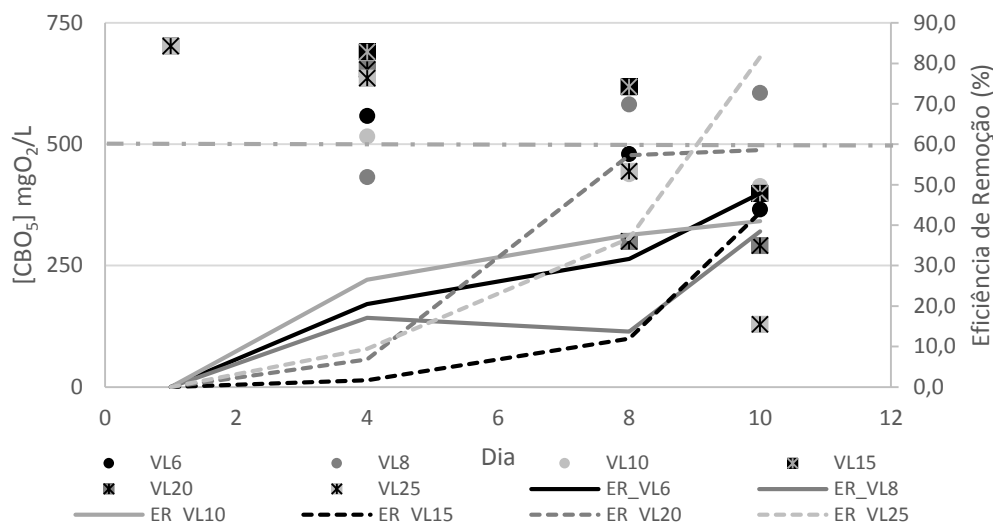


Figura 29. Valores da concentração de carência bioquímica de oxigénio no efluente tratado (ET) e eficiência de remoção observada para os reatores anaeróbios sob condições diferentes de volume de lamas usado. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.

Sendo assim, conclui-se que o aumento do volume usado de inóculo de lamas ativadas de 8 mL para 25 mL nos reatores anaeróbios conduziu à diminuição da concentração de CBO_5 no efluente tratado de 606 para 129 mgO_2/L , e consequente aumento da eficiência de remoção de 38,5 para 81,6%. Sendo assim, nas condições ensaiadas, quanto maior o volume de lamas ativadas adaptadas ao efluente existir no reator anaeróbio, maior será a eficiência de remoção de CBO_5 .

Relativamente à influência da temperatura de incubação sobre a eficiência de remoção de CBO_5 nos reatores anaeróbios (figura 30, Ensaio 3) constata-se que, ao longo dos 10 dias de tratamento, o teor de CBO_5 no efluente tratado diminuiu gradualmente de 702 mgO_2/L no primeiro dia para 129, 441 e 231 mgO_2/L no final de 10 dias, nos reatores incubados a 25, 35 e 45°C, respetivamente. Sendo assim, no final do tempo de tratamento os reatores apresentaram uma eficiência de remoção de 37,2, 77,4 e 67,1%, respetivamente.

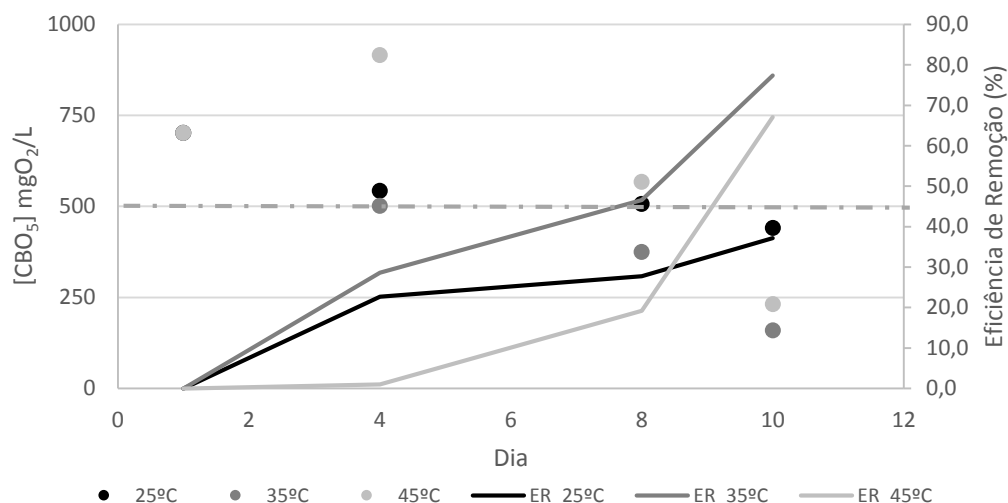


Figura 30. Valores da concentração de carência bioquímica de oxigénio no efluente tratado (ET) e eficiência de remoção observada para os reatores anaeróbios sob condições diferentes de temperatura de incubação. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.

A diminuição da performance do reator anaeróbio na remoção de CBO_5 com o aumento da temperatura de 35 para 45°C, contraria os valores expectáveis, uma vez que se esperava, tal como ocorrido na remoção de CQO, que o aumento da temperatura estimulasse a remoção da matéria orgânica biodegradável. Por exemplo, no estudo desenvolvido por Rizvi *et al.* (2013) a variação da temperatura no reator UASB de 20 para 25 e 30°C, desencadeou o aumento gradual da performance na remoção de CBO_5 , de 72, para 78 e 83%, respetivamente. Contudo, no nosso caso, não será de descartar ter havido qualquer erro experimental já que, por razões logísticas, os ensaios não foram repetidos.

Comparando as Figuras 24, 25 e 26, verifica-se, então, que o ensaio experimental que apresentou maior eficiência de remoção de CBO_5 no final do tratamento foi o Ensaio 1 [CQO 1:5] (97,7%), obtendo-se um efluente tratado com uma concentração de CBO_5 de 3,5 mgO_2/L . Com a exceção do Ensaio 2 [VL8], os restantes ensaios levaram também a um efluente tratado no final dos 10 dias com concentração de CBO_5 inferior a 500 mgO_2/L , o VLE imposto pela legislação local para descarga em coletor municipal.

Sendo assim, conclui-se que a degradação anaeróbia de CBO_5 do efluente da indústria dos PHP e detergentes, pré-tratado quimicamente pelo processo de Fenton, e para as condições estudadas, ocorre com maior eficiência num reator com temperatura de incubação de 35°C, 30% de volume de lamas ativadas como inóculo e alimentado com

um afluente com teor de CQO de 4576 mg O₂/L, perfazendo no reator uma massa de matéria orgânica de 0,091 Kg CQO.

Em resumo, e de acordo com a EPA (2005), um reator descontínuo sequencial deve apresentar uma eficiência de remoção de CBO₅ que varia entre os 37 e os 77%. Deste modo, com a exceção do Ensaio 2 [VL8] que apresentou 13,7%, os restantes nos ensaios restantes obtiveram-se eficiências de remoção superiores a 37%, variando entre 37,2 e 97,7%.

4.2.1.3. Índice de Biodegradabilidade

O índice de biodegradabilidade (IB) resulta da razão entre a matéria orgânica biodegradável (CBO₅) e a matéria orgânica total (CQO), e permite determinar de forma rápida a capacidade de degradação biológica de águas residuais. De acordo com Mehrvar *et al.* (2005), um valor inferior a 0,4 significa que a água residual é dificilmente biodegradável.

O efluente sob estudo tinha um IB de 0.15, o que significa que teoricamente não era muito suscetível ao tratamento por tecnologias que assentassem em processos biológicos. Contudo, vários estudos demonstram que o tratamento biológico de águas residuais com baixa biodegradabilidade é exequível. Por exemplo, Mohan *et al.* (2005) obtiveram um rendimento de 65% de remoção de CQO num UASB alimentado com efluente químico com IB de 0,32. Esta capacidade de biodegradação pode resultar de adaptação das comunidades microbianas ao efluente a tratar e do emprego de condições operacionais adequadas (razões C:N:P, temperatura, etc.).

A evolução do Índice de Biodegradabilidade obtido após o tratamento anaeróbio em função dos ensaios anaeróbios realizados encontra-se na Figura 31.

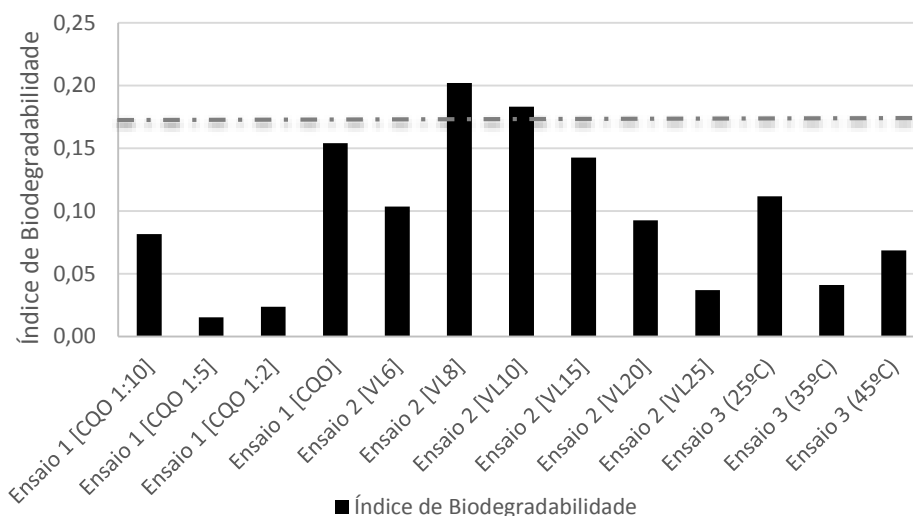


Figura 31. Evolução do Índice de Biodegradabilidade do efluente tratado pelos reatores anaeróbios de acordo com o ensaio realizado. A reta a tracejado representa do IB do efluente de entrada nos reatores anaeróbios.

Analisando a figura constata-se que após 10 dias de tratamento nos reatores anaeróbios o efluente tratado apresenta baixa biodegradabilidade, variando entre 0,02 (ensaio 1 com o efluente diluído de 1:5) e 0,2 (ensaio 2, VL8), o que significa que ao longo do período de tratamento a matéria biodegradável foi assimilada pelos microrganismos e que, caso o efluente fosse descarregado para o meio hídrico, não iria causar problemas de eutrofização.

Denota-se, ainda, que a temperatura influencia o IB do efluente tratado pelos reatores anaeróbios na medida em que o aumento da temperatura de 25 para 35°C conduziu à diminuição do IB de 0,11 para 0,04, e o aumento para 45°C aumentou o IBL para 0,07. Estes valores indicam que no tratamento do efluente proveniente da ETAR química os reatores descontínuos sequenciais apresentaram maior atividade microbiana a 35°C, portanto sob condições mesófilas.

O aumento do volume de lamas de 8 para 25 mL desencadeou a diminuição progressiva do IB de 0,20 para 0,04, devido possivelmente ao aumento da quantidade de microrganismos fermentativos presente nos reatores.

Relativamente à influência do teor de matéria orgânica total (CQO) sobre o IB do efluente tratado verifica-se que o reator alimentado com o efluente concentrado apresentou o maior valor de IB, o que revela que, apesar de poder existir matéria biodegradável disponível, a presença substâncias com propriedades inibitórias no

efluente sob estudo terão inibido a remoção da matéria biodegradável do reator pelos microrganismos anaeróbios.

4.2.1.4. Azoto Total

Tendo em atenção o fato de que para ocorrer a remoção biológica de NT é necessário nitrificação e desnitrificação, e que um reator anaeróbio não tem um ambiente favorável às bactérias nitrificantes, será de esperar alguma dificuldade no cumprimento de VLE para compostos azotados usando esta tecnologia. Contudo, sob determinadas condições, em reatores anaeróbios podem ocorrer transformações de azoto através pela ação de microrganismos anammox. Por exemplo, Schmidt *et al.* (2003), detetaram atividade Anammox em reatores UASB, com elevada capacidade de remoção de azoto amoniacal (99%).

As Figuras 32, 33 e 34 ilustram os valores da concentração de azoto total (NT) nos efluentes tratados pelos reatores anaeróbios, e as respetivas eficiências de remoção para as diferentes situações ensaiadas (teor de matéria orgânica, volume de lamas e temperatura).

Analisando a figura 32 (Ensaio 1), relativa à evolução da concentração de NT nos reatores alimentados com efluente com diferentes teores de matéria orgânica (Ensaio 1), constata-se que o teor de NT diminuiu progressivamente ao longo dos 10 dias de incubação de 145 para 100 mg N/L no [CQO 1:10], de 152 para 110 mg N/L [CQO 1:5], de 203 para 138 mg N/L no [CQO 1:10], e de 291 para 259 no [CQO 1:10]. As eficiências de remoção aumentaram de 0% no primeiro dia para 31,0, 27,6, 22,2 e 10,9% nos reatores [CQO 1:10], [CQO 1:5], [CQO 1:2] e [CQO], no último dia de incubação.

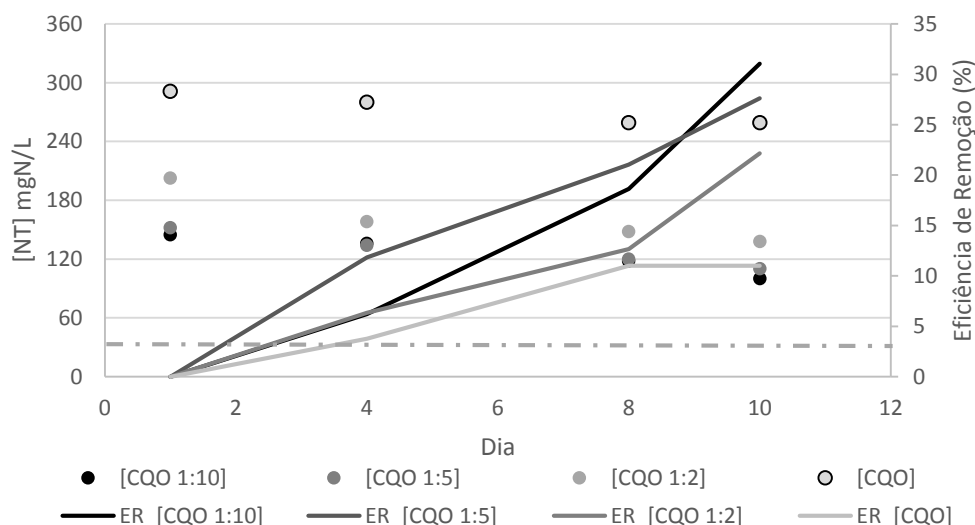


Figura 32 Valores da concentração de azoto total no efluente tratado (ET) e eficiência de remoção observada para os reatores anaeróbios sob condições diferentes de teor de matéria azotada no efluente usado. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.

Denota-se, ainda, que o aumento da carga orgânica do efluente conduziu ao aumento progressivo da concentração de NT no efluente tratado, variando de 100 mg/L para 180 mg/L no final de 10 dias de incubação, com a consequente diminuição da eficiência de remoção de 31,0 para 10,9%. Sendo assim, como expectável, quanto maior o teor de matéria orgânica do afluente, menor a eficiência de remoção dos reatores anaeróbios. Isto poderá dever-se, por exemplo, à presença de substâncias recalcitrantes para os microrganismos anammox. Segundo Yu *et al.* (2015), a acumulação de substâncias tóxicas resulta na inibição do metabolismo e crescimento destes microrganismos.

Em relação à influência do volume de lamas sobre a eficiência de remoção de NT (Ensaio 2), observa-se na figura 33 que em todos os reatores ocorre o decaimento da concentração de NT do primeiro dia, partindo de 689 mg N/L para 60, 78, 112, 300, 280 e 280 mg N/L no último dia de monitorização, para os ensaios com 6, 8, 10, 15, 20 e 25 mL de lamas ativadas, respetivamente. Verifica-se, ainda, que o aumento do volume de inóculo de lamas ativadas de 6 para 25 mL desencadeia o aumento progressivo da concentração de NT, de 60 até 280 mg N/L, e a diminuição da eficiência de remoção do reator de 91,3 para 59,4%. O aumento do volume de lamas levará a um incremento na quantidade de microrganismos nos reatores anaeróbios e originará fenómenos de competição entre os microrganismos anaeróbios que removem a matéria orgânica e os microrganismos anammox, por exemplo, podendo inibir os últimos e, consequentemente, reduzir a eficiência de remoção de NT no reator biológico.

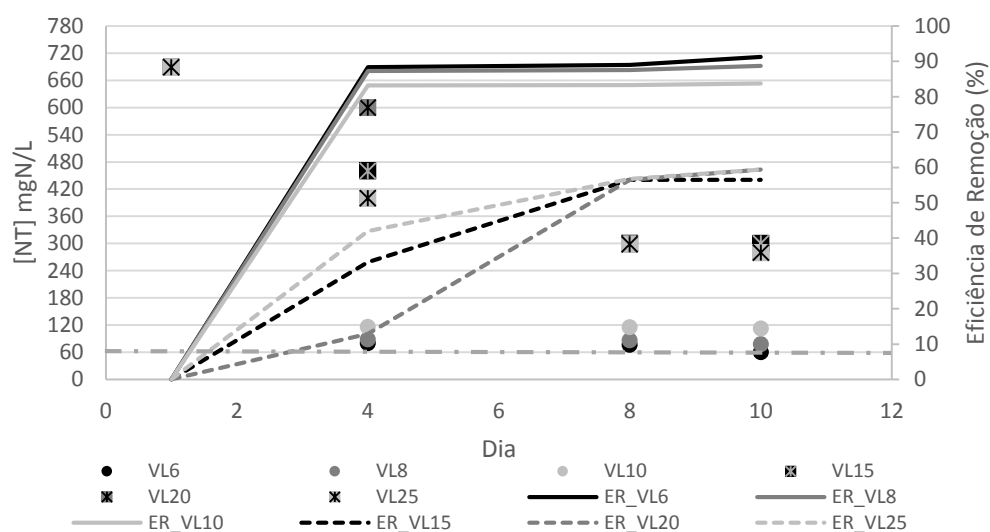


Figura 33. Valores da concentração de azoto total no efluente tratado (ET) e eficiência de remoção observada para os reatores anaeróbios sob condições diferentes de volume de inóculo de lamas usado. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local.

No que concerne à influência da temperatura de incubação sobre o rendimento dos reatores anaeróbios na remoção de NT (Ensaio 3, figura 34), verifica-se à semelhança dos parâmetros analisados anteriormente ao longo do período de incubação a eficiência de remoção aumenta gradualmente e a concentração de NT no efluente tratado diminui de 689 mgN/L no primeiro dia de incubação em todos os reatores para 420.3, 290.1 e 332.8 mgN/L no final do período de incubação nos reatores a 25, 35 e 45°C. A 35°C o reator anaeróbio removeu 57.9% do NT existente no efluente de entrada (689 mgN/L), obtendo-se um efluente tratado com 290.1 mgN/L.

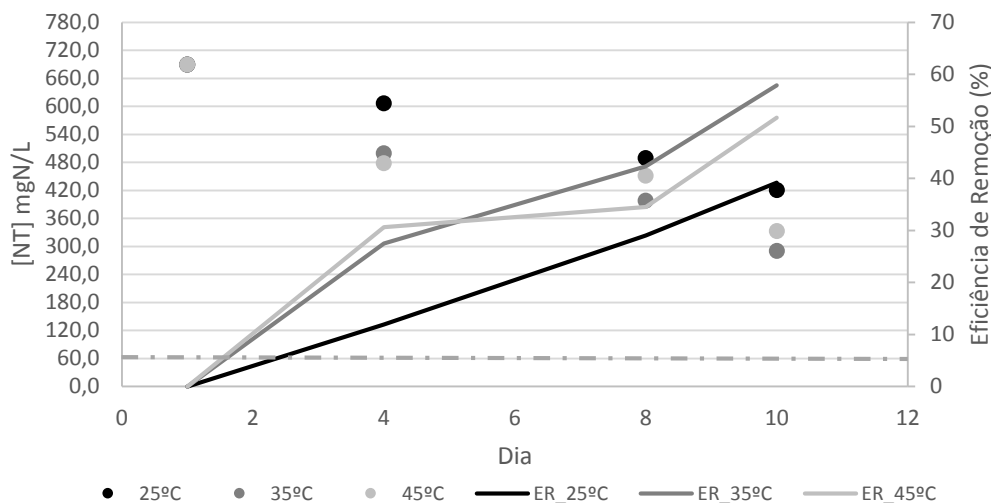


Figura 34. Valores da concentração de azoto total no efluente tratado (ET) e eficiência de remoção observada para os reatores anaeróbios sob condições diferentes de temperatura de incubação. A linha a tracejado representa o VLE imposto pela legislação local

A alteração da temperatura de incubação de 25°C para 45°C conduziu à diminuição da performance do tratamento anaeróbio de 39,2 para 51,6%, respetivamente. De acordo com Xing *et al.* (2015), a temperatura ótima para o desenvolvimento dos organismos anammox situa-se entre 30 e 40°C, o que pode justificar o facto do reator incubado a 35°C apresentar a maior eficiência de remoção de NT.

Verifica-se, então, pela análise das figuras 32, 33 e 34 que o ensaio experimental que apresentou maior eficiência de remoção de NT foi o Ensaio 2 [VL6], usando efluente industrial concentrado, obtendo-se uma eficiência de 91,2% e uma concentração final de 60 mg NT/L. Sabendo que o VLE para NT imposto pela legislação local para descarga em coletor municipal é de 60 mg/L, apenas este ensaio se encontrava em conformidade.

4.2.2. Monitorização da Evolução da Qualidade das Lamas Ativadas

4.2.2.1. Sólidos do Licor Misto (MLSS e MLVSS)

Nas figuras 35, 36 e 37 encontram-se os valores de sólidos suspensos totais e voláteis observados no licor misto (MLSS e MLVSS) dos reatores a operar com diferentes teores

de matéria orgânica, volumes de lamas ativadas inoculadas e temperaturas de incubação, respetivamente, ao longo de 10 dias de incubação.

Os MLSS são constituídos por biomassa (MLVSS), sólidos suspensos voláteis não biodegradáveis (nbVSS) e sólidos suspensos totais inorgânicos inertes (iTSS), provenientes das águas residuais e da atividade microbiana que ocorre nos reatores biológicos (crescimento e lise celular) (Metcalf e Eddy, 2003).

Analisando a figura 35 (Ensaio 1), denota-se que a concentração de MLSS aumenta gradualmente até o 8º dia de incubação, de 1305 mg/L em todos os reatores para 4000, 6100, 8400 e 8150 mg/L para os microcosmos [CQO 1:10], [CQO 1:5], [CQO 1:2] e [CQO], respetivamente. Do 8º até ao último dia de incubação observa-se a diminuição do teor de MLSS nos reatores para 3400, 3850, 7900 e 7400 mg/L, respetivamente. Verifica-se, ainda, que o aumento da massa de matéria orgânica no reator de 0,029 para 0,091 Kg CQO (ou seja, do reator [CQO 1:10] para o [CQO1:2]) no efluente de entrada conduziu ao aumento da concentração de sólidos (MLSS) nos reatores anaeróbios de 3400 para 7900 mg/L. Contudo, a utilização de efluente concentrado desencadeou uma ligeira diminuição do MLSS para 7400 mg/L.

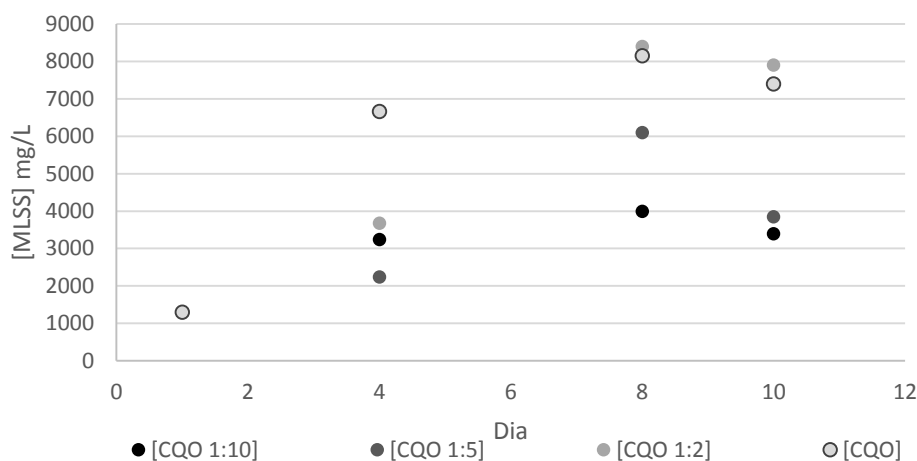


Figura. 35 Valores de MLSS obtidos nos ensaios de tratamento anaeróbio com diferentes teores de matéria orgânica.

No estudo desenvolvido por Latiff *et al.* (2013) observou-se que o aumento da carga orgânica de 3,12 para 10,93 kgCQO/m³.d diminuiu a concentração de MLSS de 15714 para 11000 mg/L no reator anaeróbio. O mesmo se verificou no presente estudo, apesar de ser um estudo efetuado em regime batch.

No Ensaio 2 (figura 36, Ensaio 2), verifica-se que a concentração de MLSS nos reatores sacrificados nos dias 1, 4, 8 e 10 não apresenta uma tendência linear, ao contrário do que era expectável; contudo, ocorre a redução de MLSS do primeiro para o último dia de incubação. O aumento progressivo do volume de lamas usado como inóculo, de 8 para 25 mL, levou ao aumento da concentração de MLSS após 10 dias de incubação, de 4333 para 12460 mg/L, conforme expectável, uma vez que, o MLSS representa todos os sólidos existentes no reator, sejam orgânicos ou inorgânicos (Metcalf e Eddy, 2003).

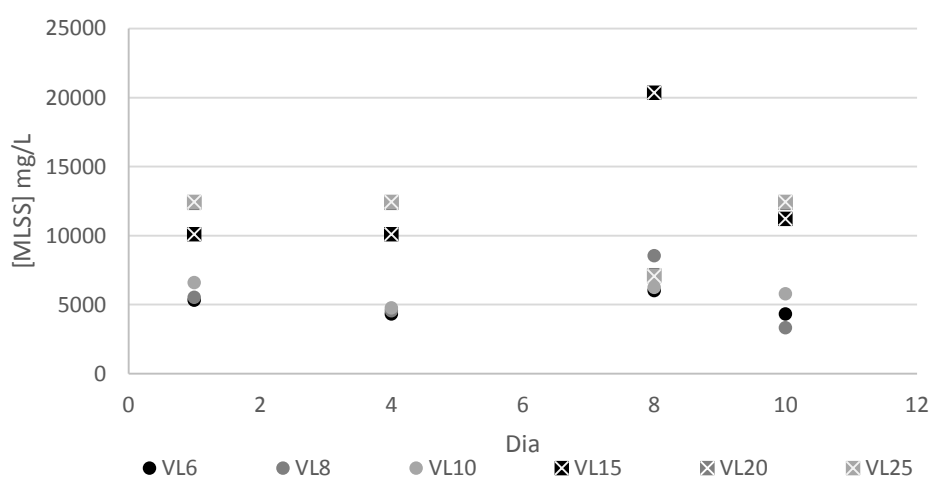


Figura 36. Valores de MLSS obtidos nos ensaios de tratamento anaeróbio com diferentes volumes de lamas ativadas utilizado.

No ensaio 3 (Figura 37) observa-se que ao longo do período de incubação a evolução de MLSS não apresenta um comportamento linear, contudo ocorre, uma pequena diminuição da concentração de MLSS nos reatores incubados a 25, 35 e 45°C, de 9833, 9500 e 9300 mg/L, respetivamente, no final dos 10 dias de estudo.

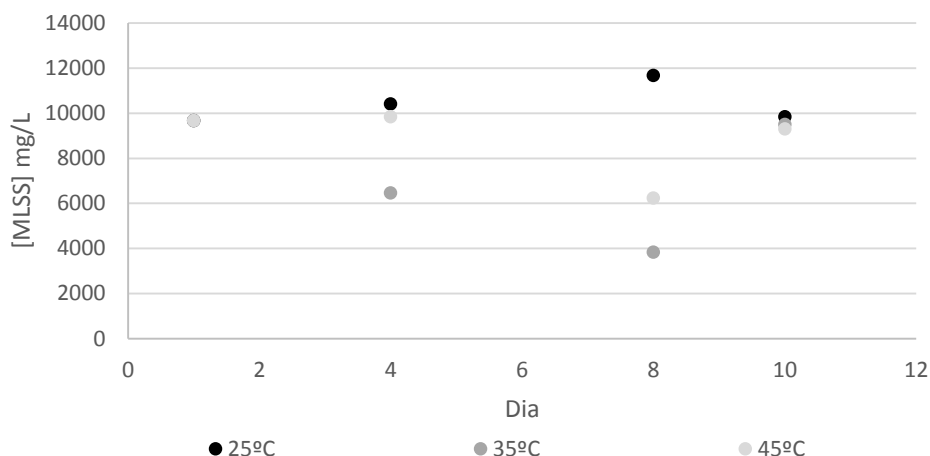


Figura 37. Valores de MLSS obtidos nos ensaios de tratamento anaeróbio com diferentes temperaturas de incubação.

Nas figuras 38, 39 e 40 encontram-se os valores de sólidos suspensos voláteis observados no licor misto (MLVSS) dos reatores a operar com diferentes teores de matéria orgânica, volumes de lamas ativadas inoculadas e temperaturas de incubação, ao longo de 10 dias de incubação, respetivamente.

Sabendo que os MLVSS correspondem a uma medida rápida do teor de biomassa das lamas ativadas, nomeadamente dos microrganismos presentes no licor misto dos reatores (Metcalf e Eddy, 2003), pode concluir-se, através da observação da Figura 38, que o aumento da massa de CQO no reator de 0,029 kg (Ensaio 1 [CQO1:10]) até 0,088Kg (Ensaio 1 [CQO1:5]) conduziu ao aumento da concentração de MLVSS de 1950 para 2900 mg/L no final de 10 dias de incubação. Este resultado parece indicar que, nas condições de experiência, a disponibilidade de matéria orgânica estimulou o desenvolvimento microbiano. Contudo, a alimentação do reator anaeróbio com o efluente concentrado desencadeou uma pequena diminuição da concentração de MLVSS, de 2900 mg/L (no ensaio [CQO 1:5]) para 2700 mg/L no 10º dia, o que indicia que o efluente proveniente do processo de Fenton homogéneo poderá apresentar compostos que inibem o desenvolvimento de alguns microrganismos anaeróbios.

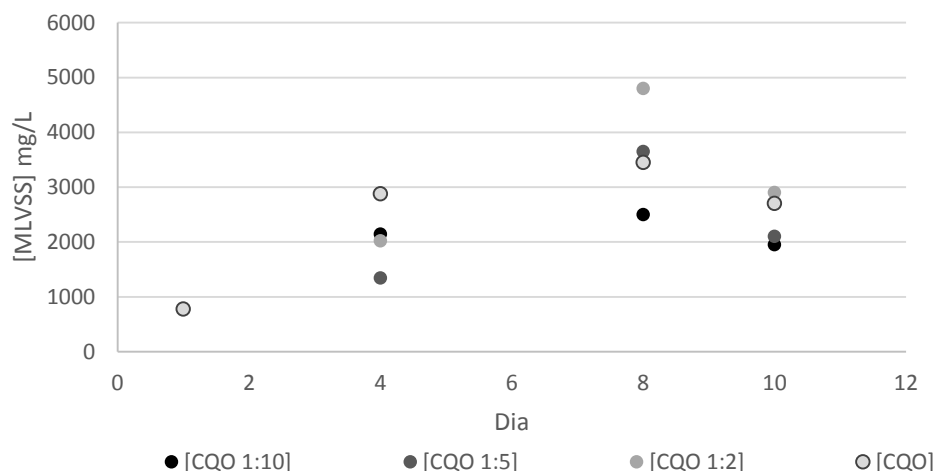


Figura 38 Valores de MLVSS obtidos nos ensaios de tratamento anaeróbio com diferentes teores de matéria orgânica.

Verifica-se, ainda, que em todos os reatores a concentração de MLVSS aumenta exponencialmente até ao 8º dia, entrando em decaimento no 10º dia. Poderá-se associar estes resultados à fase *lag* de crescimento microbiano, que terá ocorrido até ao 8º dia e à entrada na fase de declínio no 10º dia.

O aumento do volume de lamas ativadas adaptadas ao efluente usado como inóculo de 6 para 25 mL (Figura 39), conduziu ao incremento da concentração de MLVSS de 1033 para 12900 mg/L em 10 dias, conforme esperado, uma vez que as lamas inoculadas foram adaptadas ao efluente sob estudo durante um mês, e os microrganismos terão adquirido resistência à elevada carga orgânica do efluente; portanto, quanto maior o volume de lamas usado como inóculo, maior a quantidade de microrganismos com resistência no reator.

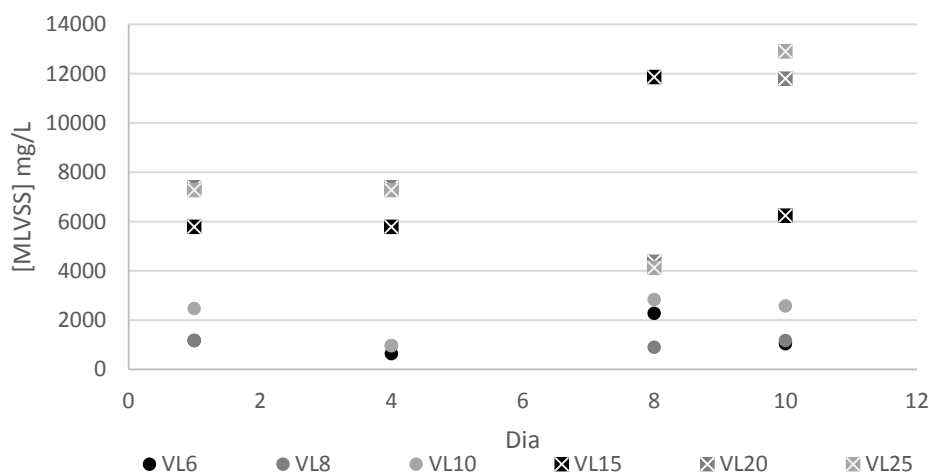


Figura 39 Valores de MLVSS obtidos nos ensaios de tratamento anaeróbio com diferentes volumes de inóculo de lamas utilizados.

No que concerne à influência da temperatura sobre a concentração de MLVSS (Figura 40), constata-se que os reatores incubados a 25 °C, 35 °C e 45 °C apresentaram uma concentração de MLVSS de 5700, 5600 e 5200 mg/L no 10º dia, respetivamente. Era expectável que os reatores incubados a 35 °C e 45 °C apresentassem lamas com maior teor de sólidos suspensos voláteis, uma vez que a temperatura ótima para o desenvolvimento dos microrganismos anaeróbios se situa entre 35 e 37°C (Khalid *et al.*, 2011). Tal não se verificou no caso em estudo possivelmente devido à existência de compostos que terão inibido o crescimento do microbiota anaeróbio, nomeadamente, os microrganismos metanogénicos (Ahammad *et al.* (2014)).

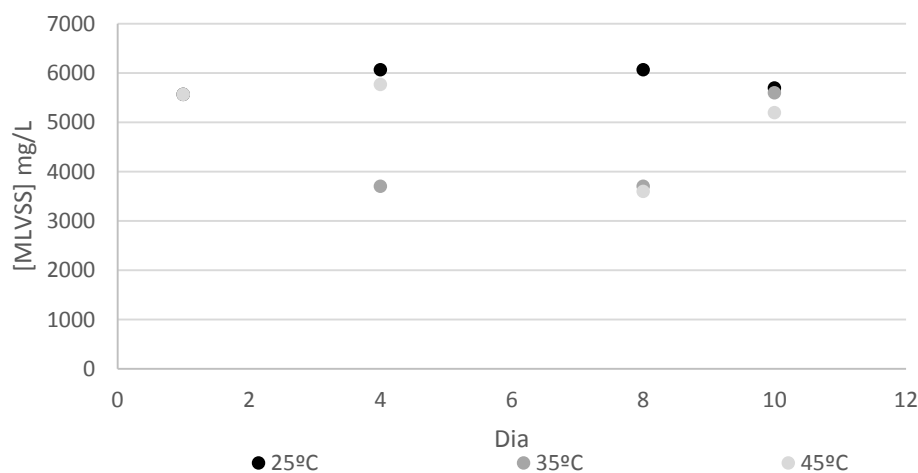


Figura 40. Valores de MLVSS obtidos nos ensaios de tratamento anaeróbio com diferentes temperaturas de incubação.

Capítulo 5: Conclusão

Este estudo foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a possibilidade de integração de um Reator Biológico, Aeróbio ou Anaeróbio, no fim de linha de tratamento de uma ETAR industrial química.

A ETAR sob estudo pertence a uma empresa dedicada à produção de detergentes e produtos de higiene pessoal com a obrigatoriedade de obter um efluente tratado que cumpra os valores limites de emissão para coletor municipal, que são de 1250 mg/L de CQO, 500 mg/L de CBO5, 60 mg/L de NT e 30 mg/L de PT.

Nos reatores descontínuos sequenciais aeróbios estudados a diminuição do tempo de retenção hidráulico (TRH), de 20 para 10 dias, conduziu ao decréscimo da eficiência de remoção, e consequente diminuição da qualidade do efluente tratado, relativamente à concentração de carência química de oxigénio (CQO), fósforo total (PT) e azoto total (NT). No entanto, no reator com bioaugmentação (Bio_SBR) este efeito foi menos acentuado, mantendo inclusive a eficiência de remoção de fósforo elevada, o que indica que o consórcio EU50 adicionado conferiu ao reator maior resistência a variações de carga orgânica.

Em média, o SBR e o Bio_SBR com TRH de 20 dias apresentaram eficiências de remoção de 64,5 e 71,4% de CQO, 76,4 e 85,9% de NT, e 80,4 e 85,3% de PT, respetivamente. Com a diminuição do TRH para 10 dias ocorreu, como referido, o decaimento das eficiências no SBR e Bio_SBR para 48,4 e 58,0% de CQO e 64,6 e 69,1% de NT, respetivamente. Relativamente à eliminação de PT, no SBR a eficiência de remoção este parâmetro diminuiu para 74,1%, enquanto no Bio_SBR se manteve elevada, com 91,5%.

Ao longo do período de monitorização, o Bio_SBR com TRH de 20 dias produziu um efluente tratado que se enquadra na obrigação legal (em média 760 mg CQO/L, 10,4 mg N/L e 11,7 mg P/L), enquanto o SBR apresentou oscilações que obrigam a não considerar este caso como tecnologia de tratamento biológico para a integração na ETAR.

No que concerne aos reatores anaeróbios sujeitos a diferentes teores de CQO e logo diferentes massas de CQO no reator (0,029, 0,043, 0,088 e 0,091 kg), diferente volume de inóculo de lamas ativadas (6, 8, 10, 15, 20 e 25 mL) e temperaturas de incubação

(25, 35 e 45°C), concluiu-se que as condições ideais para promover a remoção anaeróbia de matéria orgânica do efluente tratado na ETARI nos microcosmos utilizados, são a utilização de efluente com 4402 mg CQO/L, até 0.088 kg de CQO no reator, inocular o reator com 20% de lamas ativadas e uma incubação a 35°C (Ensaio 1 [1:2]), obtendo-se, no fim de 10 dias de tratamento, uma eficiência de remoção de CQO, CBO₅ e NT de 71,2, 96,3 e 22,7%, respetivamente. Estes valores que traduzem-se num efluente tratado com 1266 mg/L de CQO, 14 mg/L de CBO₅ e 138 mg/L de NT. Com a exceção da concentração de azoto total, como expectável, os restantes valores encontram-se abaixo dos VLE impostos. Contudo, não é exequível, do ponto de vista industrial, proceder-se à diluição mínima de 1:2 do efluente. Será contudo de pensar na utilização de outro tratamento químico mais avançado que o processo de Fenton para fazer baixar o teor de CQO do efluente antes do tratamento anaeróbio.

Sendo assim, no tratamento anaeróbio do efluente concentrado pré-tratado quimicamente proveniente da ETARI, o ensaio que apresentou melhores eficiências de remoção de CQO, CBO₅ e NT foi o Ensaio 3, com o reator incubado a 35°C e 15 mL de inóculo de lamas ativadas com 50,5, 67,1 e 51,7% de remoção, respetivamente, produzindo um efluente tratado com 2266 mg/L de CQO, 231 mg/L de CBO₅ e 322 mg/L de NT. Como, de acordo os VLE impostos pela legislação local para descarga em coletor municipal, apenas a concentração de NT se encontra em cumprimento, serão necessários mais estudos, e em maior volume, para a otimização deste processo.

Conclui-se, assim, que o rendimento da ETARI sob estudo pode ser otimizado com a integração de um reator descontínuo sequencial com bioaugmentação pontual a operar com um tempo de retenção hidráulico de 20 dias e ciclo de 24 horas.

Perspetivas de trabalho futuro

O estudo efetuado deixa algumas questões em aberto, relativamente ao rendimento dos reatores anaeróbios no tratamento do efluente da indústria de detergentes e PHP pré tratado quimicamente pelo processo de Fenton na ETARI sob condições operacionais diferentes, nomeadamente, com gamas de temperatura superiores a 45°C, gamas de pH diferentes, e funcionamento em ciclo como um ASBR.

Para responder a estas questões está em construção no laboratório de I&D da Adventech Lda um ASBR à escala piloto que irá operar automaticamente, podendo ser testadas as condições ensaias que apresentaram maior eficiência nos microcosmos e proceder-se à otimização das mesmas.

Capítulo 6: Referências Bibliográficas

Aboulhassan, A., Souabi, S., Yaacoubi, A., Baudu, M., 2006. Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process. *International Journal Environmental Sciences. Tech.*, 3, 327 – 332.

Ahammad, S., Bereslawski, J., Dolfing, J., Mota, C. e Graham D., 2013. Anaerobic–aerobic sequencing bioreactors improve energy efficiency for treatment of personal care product industry wastes. *Bioresource Technology*, 139, 73 –79.

Ahammad, S., Yakubu, A., Dolfing, J., Mota, C. e Graham, D., 2012. Feasibility tests for treating shampoo and hair colorant wastewaters using anaerobic processes. *Water Science & Technology*, 65.2, 303 – 308.

Ahammad, S., Yakubu, A., Rodriguez, D., Dolfing, J. e Graham, D., 2014. Source separation increases methane yields for waste-to-energy applications in the personal care product industry. *Chemical Engineering Journal*, 244, 195 – 201.

Aloui, F., Kchaou, S., Sayadi, S., 2008. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. *Journal of Hazardous Materials* 164, 353–359.

Amy, G., Brdjanovic, D., Ekama, G. A., Garcia, J. H., Gerba, C., Henze, M., Hooijmans, C., Judd, S., Kim, B., Liar, J., Mahmoud, E., Olsson, D., Rosso, D., Stenstrom, ., Takacs, I., Loosrecht, M., Wentzel, M. e Zeeman, G., 2008. *Biological wastewater treatment: Principles, Modelling and Design*. IWA Publishing, ISBN 1843391880.

Aquaflow, 2006. *Training of Operation and Maintenance Neutralisation and Equalisations Basins*. Veolia Water, StoraEnso Fine Paper, Celbi Pulp Mill, Portugal.

Badiei, M., Jahim, J., Anuar, N. e Abdullah S., 2011. Effect of hydraulic retention time on biohydrogen production from palm oil mill effluent in anaerobic sequencing batch reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 5912 – 5919.

Bernhard, A., 2010. *The Nitrogen Cycle: Processes, Players, and Human Impact*. Nature Education Knowledge, 3, 10, 25.

Boon, N., Top, E., Verstraete, W. e Siciliano, S., 2003. Bioaugmentation as a Tool To Protect the Structure and Function of an Activated-Sludge Microbial Community against a 3-Chloroaniline Shock Load. *Applied and Environmental Microbiology*, 69, 1511–1520.

Bouki, C., Venieri, D. e Diamadopoulos, E., 2013. Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 91, 1 – 9.

Bouki, C., Venieri, D. e Diamadopoulos, E., 2013. Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 91, 1–9.

Bouazid-Lagha, S. e Djelita, B., 2012. Etude du phénomène d'eutrophisation dans le Barrage de Hammam Boughrara (Wilaya de Tlemcen, Algérie). *Hydrological Sciences Journal – Journal des Sciences Hydrologiques*, 57, 1, 186 – 201.

Brault, J., Whalen, P., e Stuart, P., 2011. Early warning signs of bulking in an activated sludge system through interpretation of ATP data in a systems analysis context. *Environmental Technology*, 32, 14, 1649–1660.

Chan, Y. J., Chong, M. F. e Law, C. L., 2010. Effects of temperature on aerobic treatment of anaerobically digested palm oil mill effluent (POME). *Ind. Eng. Chem.*, 49, 7093–7101.

Chaturvedi e Tiwari, K. 2013. Effect of Household detergents (Surfactants) Degraded through aquatic fungi. *Recent Research in Science and Technology*, 5, 12 – 16.

Chernicharo, C., Aquino, F., Sperling, M., Stuetz, R., Santos, L., Mabub, M., Moreira, M., Vasconcelos, O. e Gloria, R., 2010. Conceptual analysis of the UASB/polishing pond system regarding the removal of surfactants, micropollutants and control of gaseous emissions. *Water Science and Technology*, 61, 5.

Choorit, W. e Wisarnwan, P., 2007. Effect of temperature on the anaerobic digestion of palm oil mill effluent. *Environmental Biotechnology*, 10, 3.

Costa, A., Basto, J., Fernandes, L., s/d. Gestão sustentável dos recursos hídricos: A situação portuguesa e os desafios da união Europeia. Centro de Estudos Tecnológicos do Ambiente e da Vida, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

Cruz A., 2012. Degradação anaeróbia de efluentes de laticínios em reatores UASB. Tese de Mestrado, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Portugal.

Cserháti, T., Forgács, E., Oros, G., 2002. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. *Environmental International*, 28, 337-348.

Davies, P. S., 2005. *The Biological Basis of Wastewater Treatment*. Strathkelvin Instruments Ltd.

Díaz, M., 2008. Eliminación surfactantes dodecilsulfonato sódico de las aguas mediante adsorción en carbones activados, ozonización catalizada y fotooxidación. Tesis Doctoral, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Granada, España.

Djelal, H. e Amrane, A., 2013. Biodegradation by bioaugmentation of dairy wastewater by fungal consortium on a bioreactor lab-scale and on a pilot-scale. *Journal of Environmental Sciences*, 25, 1906 – 1912.

Donoso-Bravo, A., Rosenkranz, F., Valdivia, V., Torrijos, M., Ruiz-Filippi, G. e Chamy, R., 2009. Anaerobic sequencing batch reactor as an alternative for the biological treatment of wine distillery effluents. *Water Science & Technology—WST*, 60.5, 1155 – 1160.

Eckenfelder, W., 2000. *Industrial Water Pollution Control*. The McGraw-Hill Companies, Inc., ISBN 0-07-039364-8.

Edser, C., 2006. Latest Market analysis. Focus on Surfactants, 2 – 3.

El-Gohary, F. e Tawfik, A., 2009. Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process. *Desalination*, 249, 1159–1164.

El-Gohary, F., Tawfik, A. e Mahmoud U., 2010. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. *Desalination*, 252, 106 – 112.

Fang, F., Han, H., Zhao, Q., Xu, C. e Zhang, L., 2013. Bioaugmentation of biological contact oxidation reactor (BCOR) with phenol-degrading bacteria for coal gasification wastewater (CGW) treatment. *Bioresource Technology*, 150, 314 – 320.

Faouzi, M., Canizares, P., Gadri, A., Lobato, J., Nasr, B., Paza, R., Rodrigo, M.A. e Saez C., 2006. Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes. *Electrochimica Acta*, 52, 325–331.

Fernández F., Fdez-Güelfo, L.A., Pérez García, M. e García-Morales J.L., 2013. New approach for integral treatment of OFMSW: Comparative analysis of its methane

performance versus a conventional continuously stirred tank reactor. *Chemical Engineering Journal*, 233, 282–291.

Fernández, F. N., Fdez-Güelfo, L.A., García, M. P., García-Morales, J.L., 2013. New approach for integral treatment of OFMSW: Comparative analysis of its methane performance versus a conventional continuously stirred tank reactor. *Chemical Engineering Journal*, 233, 282–291.

Franco, A., Mosquera-Corral, J., Campos, L. e. Roca, E., 2007. Learning to Operate Anaerobic Bioreactors. *Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology*, 618-627.

Friha, I., Karray, F., Feki, F., Jlaiel, L. e Sayadi, S., 2014. Treatment of cosmetic industry wastewater by submerged membrane bioreactor with consideration of microbial community dynamics. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 88, 125–133.

Galvão, A. e Matos, J., 2004. Sustentabilidade de pequenos sistemas de tratamento de águas residuais. *Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos*, 7º Congresso da Água.

Gardingo M., 2010. Tratamento de águas e efluentes contendo surfactantes através do sistema peróxido de hidrogênio / hipoclorito. *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Gerardi H. M., 2002. *Settleability Problems and Loss of Solids in the Activated Sludge Process*. John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-20694-6

Gerardi, M. H., 2010. *Troubleshooting the Sequencing Batch Reactor*. John Wiley & Sons, Inc..ISBN 978-0-470-05073-6.

Gotvajn A. Z. e Zagorc-Končan J., 2005. Combination of Fenton and Biological Oxidation for Treatment of Heavily Polluted Fermentation Waste Broth. *Acta Chim. Slov.*, 52, 131–137.

Greenberg A., Clesceri, L. and Eaton, A. (eds.), 1985. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC, 16ª edição.

Greenway, M., 2004. Constructed wetlands for pollution control- processes, parameters and performance. *Dev. Chem. Eng. Mineral Process*, 12, 5/6, 491-504.

- Guieysse, B. e Norvill, Z. N., 2014. Sequential chemical–biological processes for the treatment of industrial wastewaters: Review of recent progresses and critical assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 267, 142– 152.
- Ivanov, V., Wang, X. H., Tay, S. e Tay, J. H., 2006. Bioaugmentation and enhanced formation of microbial granules used in aerobic wastewater treatment. *Appl Microb Biotechnol*, 70, 3, 374– 381.
- Jefferies, D., Muñoz, I., Hodges, J., King, V., Aldaya, M., Ercin, A., Canals, L. e Hoekstra, A., 2012. Water Footprint and Life Cycle Assessment as approaches to assess potential impacts of products on water consumption. Key learning points from pilot studies on tea and margarine. *Journal of Cleaner Production*, 33, 155 – 166.
- Jenkins, D., Richard, M. e Daigger, G., Manual on the causes and control of activated sludge bulking, foaming, and other solids separation problems. Lewis Publishers, ISBN 1-56670-647-5.
- Kaszycki, P., Walski, T., Hachicho, N. e Heipieper. N. J., 2013. Biostimulation by methanol enables the methylotrophic yeasts *Hansenula polymorpha* and *Trichosporon* sp. To reveal high formaldehyde biodegradation potential as well as to adapt to this toxic pollutant. *Appl Microbiol Biotechnol*, 97, 5555–5564.
- Khalida, A., Arshadb, M., Anjuma, M., Mahmooda T. e Dawsonc L., 2011. The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, 31, 1737–1744.
- Kowalska, I., 2008. Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange. *Desalination*, 221, 351 – 357.
- Lapa, K., 2003. Avaliação de desempenho do reator anaeróbio em batelada sequencial (ASBR), contendo biomassa imobilizada em pedra pomes, para tratamento de esgoto sanitário. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil.
- Lara-Martín, A., Petrovic, M., Gómez-Parra, A., Barceló, D. e González-Mazo, E., 2006. Presence of surfactants and their degradation intermediates in sediment cores and grabs from the Cadiz Bay area. *Environmental Pollution*, 144, 483 – 491.
- Lehtoranta, S., Vilpas, R. e Mattila, T.J., 2014. Comparison of carbon footprints and eutrophication impacts of rural on-site wastewater treatment plants in Finland. *Journal of Cleaner Production*, 65, 439 – 446.

- Li, Q., Wang, M., Feng, J., Zhang, W., Wang, Y., Gu, Y. e Song, C., 2013. Treatment of high-salinity chemical wastewater by indigenous bacteria – bioaugmented contact oxidation. *Bioresource Technology*, 144, 380 – 386.
- Lin, S., Lin, C. e Leu, H., 1999. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Res.*, 33, 1735–1741.
- Lofrano, G. e Meric, S., 2014. A comprehensive approach to winery wastewater treatment: a review of the state-of the-art. *Desalination and Water Treatment*, 1–18.
- Madoni, P., 1994. A sludge biotic index (SBI) for the evaluation of the biological performance of activated sludge plants based on the microfauna analysis. *Water Research*, 28, 1, 67-75.
- Madoni, P., 2004. Applicazione dell' indice biotico del fango (S.B.I.) Nel processo di depurazione a fanghi attivi. Università degli Studi di Parma, Dipartimento di Scienze Ambientali.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P. Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1–59.
- Martins, R. C., Silva, A. M.T., Castro-Silva, S., Garção-Nunes, P. e Quinta-Ferreira, R. M., 2011. Advanced oxidation process for treatment of effluents from a detergent industry. *Environmental Technology*, 32, 9, 1031 – 1041.
- Mehrvar, M., Tabrizi G. B. e Abdel-Jabbar, N., 2005. Effects of pilot-plant photochemical pre-treatment (UV/H₂O₂) on the biodegradability of aqueous linear alkylbenzene sulfonate (LAS). *International Journal of Photoenergy*, 07, 169 –174.
- Meireles, M., 2011. Optimização da Estação de Tratamento de Águas Residuais de Crestuma. Instituto Superior de Engenharia do Porto, Mestrado em Engenharia Química, Ramo Tecnologias de Proteção Ambiental.
- Melo, E., Mounteer, A., Leão, L., Cibebe, R. e I. Campos, 2013. Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 244– 245, 329– 334.
- Metcalf e Eddy, 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Fourth Edition, ISBN 0-07-041878-0, 629 – 634.

Mohan, S. V., Prasad, K. K., Rao, N. C., Bhaskar, Y. V., Babu, Rajogopal, D. e Sarma, P. N., 2005. Biological treatment of low-biodegradable composite chemical wastewater using upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: Process monitoring. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 64, 771–777.

Monteiro N., 2008. Pré-tratamento anaeróbio de um efluente da indústria alimentar. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.

Odjadjare, E. e Okoh, A., 2010. Physicochemical quality of an urban municipal wastewater effluent and its impact on the receiving environment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 170, 383 – 394.

Oliveira, R., Ratusznei, S., Rodrigues, J., Zaiat, M. e Foresti, E., 2010. Interaction effects of organic load and cycle time in an AsBr applied to a personal care industry wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 91, 2499 – 2504.

Oller, I., Malato, S. e Sánchez-Pérez, J.A., 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of the Total Environment*, 409, 4141–4166.

Parawira W., 2004. Anaerobic treatment of agricultural residues and wastewater: application of high-rate reactors. Doctoral Dissertation, Department of Biotechnology, Lund University of Sweden, ISBN: 91-89627-28-8.

Park, J.H., Park, C.G., Lee, J.W. e Ko, K.B., 2010. Degradation of diethyl phthalate in treated effluents from a MBR via advanced oxidation processes: Effects of nitrate on oxidation and a pilot-scale AOP operation. *Environ. Technol.*, 31, 15–27.

Pirra, A. J. D., 2005. Caracterização e tratamento de efluentes vinícolas da região demarcada do Douro. Dissertação de doutoramento, Departamento de Fitotecnia e Engenharia Rural, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

Ramírez, X. M., Mejía, G. M. H., López, K. V. P., Vásquez, G. R. e Sepúlveda, M. M., 2012. Wastewater treatment from biodiesel production via a coupled photo-fenton-aerobic sequential batch reactor (SBR) system. *Water Science and Technology*, 66.4, 824 – 830.

Rizvi, H., Ahmad, N., Abbas, E., Bukhari, H., Yasar, A., Ali., S., Yasmeen, T. e Riaz, 2015. Start-up of UASB reactors treating municipal wastewater and effect of temperature/sludge age and hydraulic retention time (HRT) on its performance. *Arabian Journal of Chemistry*, 8, 6, 780 – 786.

Rodrigues, A. e Ferraz, A., 2008. *Biotecnologia Ambiental. Protocolos das aulas práticas*. Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Viana do Castelo.

Schmidt, J. E., Batstone, D.J e Angelidaki, I., 2004. Improved nitrogen removal in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors by incorporation of Anammox bacteria into the granular sludge. *Water Sci Technol.*, 49, 11–12, 69–76.

Schmidt, S., Geyer, T., Marei, A., Guttman, J. e Sauter, M., 2013. Quantification of long-term wastewater impacts on karst groundwater resources in a semi-arid environment by chloride mass balance methods. *Journal of Hydrology*, 502, 177 – 190.

Semrany, S., Flavier, L., Djelal, H., Taha, S. e Amrane, A., 2012. Bioaugmentation: Possible solution in the treatment of Bio-Refractory Organic Compounds (Bio-ROCs). *Biochemical Engineering Journal*, 60, 75 – 86.

Silva, C., 2009. *Remoção de Fósforo em Estação Compacta de Tratamento de Esgotos Sanitários através de Precipitação Química*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

Silva-Castro, G. A., Rodelas, B., Perucha, C., Laguna, J., González-López, J. e Calvo C., 2013. Bioremediation of diesel-polluted soil using biostimulation as post-treatment after oxidation with Fenton-like reagents: Assays in a pilot plant. *Science of the Total Environment*, 445–446, 347–355.

Singh, K. S. e Viraraghavan, T., 2003. Impact of temperature on performance, microbiological, and hydrodynamic aspects of UASB reactors treating municipal wastewater. *Water Sci Technol*, 48, 6, 211–7.

Singh, N. K., Kazmi, A. A. e M., Starkl, 2015. A review on full-scale decentralized wastewater treatment systems: techno-economical approach. *Water Science & Technology*, 71.4, 468 – 478.

Tauseef, S. M., Abbasi, T. e Abbasi, S. A., 2013. Energy recovery from wastewaters with high-rate anaerobic digesters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19, 704–741.

Tilley, E., Ulrich, L., Luethi, C., Reymond, P. e Zurbruegg, C., 2014. *Anaerobic Filter*. Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology.

Tobajas, M., Polo, A. M., Monsalvo, V. M., Mohedano, A. F. e Rodriguez, J. J., 2014. Analysis of the operating conditions in the treatment of cosmetic wastewater by

sequencing batch reactors. *Environmental Engineering and Management Journal*, 13, 12, 2955–2962.

Topçç–Sagban, F., Dindar, E., Uçaroglu, S. e Baskaya, H., 2010. Biostimulation of Azo Dye-Contaminated Soils by Food Industry Sludge. *Soil and Sediment Contamination*, 19, 436–454.

Wang, X., Song, Y. e Mai, J., 2008. Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 344–348.

Wanga, X., Han, J., Chen, Z., Jian , L., Gu, X. e Lin, C., 2012. Combined processes of two-stage Fenton-biological anaerobic filter–biological aerated filter for advanced treatment of landfill leachate. *Waste Management*, 32, 2401–2405.

Xing B., Guo, Q., Yang, Q.,Zhang, J.,Qin, T., Li, P.,Ni, W.,Jin, R., 2015. The influences of temperature, salt and calcium concentration on the performance of anaerobic ammonium oxidation (anammox) process. *Chemical Engineering Journal*, 265, 58–66.

Ying, G., 2006. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environmental International*, 32, 417 – 431.

Yu, J., Chen, H., Guo, Q., Zhang, Z., Guo, L. e Jin R., 2012. Response of performance of an anammox anaerobic baffled reactor (ABR) to changes in feeding regime. *Ecological Engineering*, 83, 19–27.

Zeitoun, D., 2009. Computation of the dissolution time of dissolved oxygen in the unsaturated zone. *Polytech Marseille/Aix-Marseille University*.

Zhang, J., Wen, D., Zhao, C. e Tang, X., 2014. Bioaugmentation accelerates the shift of bacterial community structure against shock load: a case study of coking wastewater treatment by zeolite – sequencing batch reactor. *Environmental Biotechnology*, 98, 863 – 873.

Zhao, C., Xie, H., Mu, Y., Xu, X., Zhang, J., Liu, C., Liang, S., Ngo H., Guo W., Xu, J. e Wang, Q., 2014. Bioremediation of endosulfan in laboratory-scale constructed wetlands: effect of bioaugmentation and biostimulation. *Environmental Science Pollution Research*, 21, 12827–12835.

Anexos

Anexo I - Caracterização de alguns dos mais conhecidos reatores aeróbios para fins industriais (exceto SBR).

Configuração	Funcionamento	Vantagens	Desvantagens
Processos de lamas ativadas (AS)	Lamas ativadas em suspensão por arejamento e/ou agitação. Uso de decantador secundário, separando-se fração sólida (lamas ativadas, LA) da fração líquida (água residual tratada). (Amarnath et al., 2015).	Baixo custo, redução do CQO, facilidade de manuseamento (Lofrano and Meric, 2014).	Controlo do pH, <i>Bulking</i> , altos custos operacionais, necessidade de adição de nutrientes energéticas (Lofrano and Meric, 2014).
Bioreator de membrana (MBR)	Integração do bioreator e microfiltração, eliminando o decantador secundário do processo de tratamento. Membranas de microfiltração instaladas dentro ou fora do reator, sujeitas a vácuo para separar as lamas ativadas do efluente tratado (Metcalf e Eddy, 2003).	Aumento da qualidade da água tratada, efluente livre de sólidos suspensos e bactérias, possibilidade de reutilização água tratada, em tanques de sedimentação, rápido <i>start-up</i> , baixa pegada ecológica (Lofrano and Meric, 2014).	Controlo do pH, espumas, elevados custos de implementação e operação, necessidade de adição de nutrientes, custo adicional associado aos módulos das membranas, maior consumo energético do que AS (Lofrano and Meric, 2014).
Reator com biofilme em leito móvel (MBBR)	Reator operado de forma semelhante ao processo de lamas ativadas, com a adição de meios de enchimento (suportes) que se movem livremente (Leyva-Díaz et al., 2014). Pode não necessitar decantação posterior.	Sem retrolavagem, gestão simples, sem problemas de <i>Bulking</i> (Lofrano and Meric, 2014)	Controlo do pH, custo adicional associado aos suportes, necessidade de adição de nutrientes (Lofrano and Meric, 2014).
Reator de biodiscos (RBC)	Reator formado por um conjunto de discos de diversos materiais, distribuídos ao longo de um veio horizontal, e em rotação muito lenta. Usualmente 40% da área superficial dos discos fica submersa na água residual. Os microrganismos desenvolvem-se aderidos aos biodiscos (Taseli et al., 2008).	Gestão simples; baixo tempo de start-up; eficiência de oxigenação; baixo desprendimento da biomassa; sem problemas de <i>Bulking</i> (Lofrano and Meric, 2014).	Controlo do pH; baixa taxa de tratamento; necessidade de adição de nutrientes (Lofrano and Meric, 2014).

Anexo II – Caracterização sumária dos principais reatores anaeróbios com interesse industrial (exceto SBR).

Configuração	Funcionamento	Vantagens	Desvantagens
Filtro anaeróbio (FA)	O FA é preenchido com material de enchimento específico para promover o desenvolvimento de biofilme fixo. Efluente com fluxo ascendente, com contacto do efluente com o biofilme desenvolvido (Tauseef <i>et al.</i> 2013).	Resistente a choques de carga orgânica e hidráulica; Baixo custo operacional; Elevada remoção de CBO e sólidos; Baixa produção de lamas; Baixa necessidade de nutrientes (Tilley <i>et al.</i> , 2014).	Acumulação de sólidos no material de enchimento (Tauseef <i>et al.</i> 2013); Baixa eficiência na remoção de patogénicos e nutrientes (Tilley <i>et al.</i> , 2014).
Reator anaeróbio de leito fixo com fluxo descendente (DSFF)	O DSFF é preenchido com material de enchimento e possui fluxo de efluente descendente. O fluxo do biogás é ascendente, prevenindo os fenómenos de acumulação de sólidos (Tauseef <i>et al.</i> 2013).	Agitação é promovida pelo fluxo ascendente do biogás; boa estabilidade para elevadas cargas orgânicas; Não apresenta fenómenos de colmatção; Baixa produção de lamas; Baixa necessidade de nutrientes (Tilley <i>et al.</i> , 2014).	Baixa eficiência de tratamento quando a concentração de sólidos em suspensão é elevada; Tempo de arranque elevado (Vigneswaran <i>et al.</i> , 1986).
Reator anaeróbio de manto de lamas de fluxo ascendente (UASB)	No UASB o efluente tem fluxo ascendente passando pelo manto de lama ativada. Esta configuração separa a fração solida (grânulos), líquida (efluente) e gasosa (biogás) do sistema através do mecanismo de separação gás-líquido-sólido (Tauseef <i>et al.</i> 2013).	Rápida decomposição anaeróbia; baixa produção de lamas; e baixa necessidade de nutrientes (Tilley <i>et al.</i> , 2014).	Efluente tratado normalmente inadequado para descarga em meio hídrico (Sperling <i>et al.</i> , 2001).
Reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF) e Reator de Leito Expandido (RALE)	Nestes reatores pequenas partículas inertes com biomassa mantêm-se em suspensão devido ao fluxo do efluente. Quando maior a velocidade do fluxo, maior é o grau de expansão do leito de partículas. Num Leito fluidizado a expansão fica entre > 25 e 300%, e num leito expandido a expansão fica entre 15 e 25% (Tauseef <i>et al.</i> 2013).	Baixa produção de lamas; Baixa necessidade de nutrientes (Tilley <i>et al.</i> , 2014).	Distribuição das partículas limitada; Hidrodinâmica muito complexa que dificulta o dimensionamento industrial; Elevado tempo de arranque (Metcalf e Eddy, 2003).